АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ имени А.В. ШУБНИКОВА

Н.К.Морозова
В.А.Кузнецов

СУЛЬФИД ЦИНКА

получение и оптические свойства

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
М.В.ФОК



МОСКВА
"НАУКА"
1987

тава газовой атмосферы). Хотя [illegible] известно уже десятки лет, многие авторы [illegible] [illegible]вию кислорода должного внимания и [illegible] в печати появились работы Ван-Гула, затем Н.Н. Г[illegible] и книги Н.К. Морозовой и некоторых других. В [illegible] приписывают ту или иную полосу в спектре [illegible] не [illegible] заботясь о том, насколько это согласуется с утверждениями [illegible] авторов, приписавших ему другую полосу, и не [illegible] что он может давать несколько полос, а также входить в состав центров [illegible]ционно приписываемых одному лишь активатору. Многие же и того не делают, предпочитая ввиду сложности вопроса вовсе не упоминать о кислороде и уподобляясь тем самым человеку, который ищет выпавшие очки не там, где вынимал носовой платок, а под фонарем, потому что тут светлее.

В предлагаемой книге вопрос о роли кислорода в сульфиде цинка рассмотрен, пожалуй, с наибольшей возможной в настоящее время полнотой. Книга содержит огромный и весьма разнообразный экспериментальный материал. Помимо традиционных для люминесцентных исследований спектров возбуждения и люминесценции, в ней описаны результаты изучения кристаллов с помощью растрового электронного микроскопа, причем не только в свете люминесценции, но и в потоке отраженных электронов, рассмотрено влияние кислорода на спектры отражения, на постоянную решетки и на дефекты упаковки. Это позволило устранить многие противоречия между существующими в литературе утверждениями.

Книга, несомненно, будет полезна не только тем, кто непосредственно связан с сульфидом цинка, но и всем, кто имеет дело с широкозонными полупроводниками, используемыми в оптоэлектронике. Все они могут иметь плохо контролируемые изоэлектронные примеси, на которые мало обращалось внимания. Помимо кислорода в A^2B^6, это может быть азот в A^3B^5, германий и кремний в карбиде кремния. Аналогично кислороду в сульфиде цинка они могут быть ответственны за гораздо более широкий круг явлений, чем считается в настоящее время.

М.В. Фок

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей монография включает пять глав.

В первой главе охарактеризованы физико-химические свойства, описаны методы получения монокристаллов, дается анализ дефектообразования в сульфиде цинка в плане взаимодействия собственных точечных дефектов, а также кислорода.

Вторая глава обобщает имеющийся в настоящее время экспериментальный материал по исследованию экситонных спектров ZnS и зависимости их от присутствия дефектов упаковки, политипных включений, температуры.

В третьей главе представлен оригинальный материал по исследованию роли оптически активного кислорода в люминесценции и поглощении самоактивированного сульфида цинка. Показано, что кислород в узлах решетки образует центры захвата возбуждений как на изолированных атомах, так и на кислородных парах с разным расстоянием между атомами. В спектрах этим центрам соответствуют две группы полос нерелаксированных и релаксированных состояний. Показано, что сделанные выводы должны распространяться и на другие твердые растворы анионного замещения в группах соединений A^2B^6 и A^3B^5.

Четвертая глава посвящена анализу роли собственных точечных дефектов в люминесценции сульфида цинка, содержащего кислород; рассмотрено участие кислородных кластеров и выделений оксида цинка в SAL-люминесценции; обсуждается природа краевого и зеленого свечения самоактивированного ZnS.

Оптические свойства реальных монокристаллов сульфида цинка описаны в пятой главе. Показано, что выращенные из расплава сфалериты имеют слоистые флуктуации состава за счет неравномерного распределения кислорода в слоях. Изучено влияние пластической деформации и легирования иновалентными примесями на перераспределение кислорода в таких кристаллах. Описана роль дислокаций в стабилизации оксидных выделений, а также других примесных скоплений в ZnS.

Разделы монографии, посвященные получению кристаллов сульфида цинка и свойствам гидротермального сфалерита, написаны Кузнецовым В.А., остальные — Морозовой Н.К.

Авторы приносят глубокую благодарность сотрудникам кафедры "Полупроводниковые приборы" МЭИ и лабораторий ИКАН СССР, многолетняя помощь которых способствовала выполнению этой работы.

Авторы очень признательны М.В. Фоку за огромный труд по редактированию рукописи.

Глава 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

1.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДА ЦИНКА

Стехиометрический состав сульфида цинка ZnS соответствует 67,06 мол.% Zn и 32,94 мол.% S. В природе существует две полиморфные модификации ZnS с кубической и гексагональной структурами. Соответствующие минералы называются сфалеритом (*s*) и вюрцитом (*w*). На природных кристаллах ZnS, преимущественно гидротермального происхождения, преобладают формы {110}, {111}, {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}, {100} и {311}, наблюдается спайность по (110), твердость составляет 3–4 единицы по минералогической шкале, а плотность зависит от совершенства и примесного состава кристаллов. Основные физико-химические свойства сульфида цинка, которые понадобятся нам в дальнейшем, приведены в табл. 1.1. Показатель преломления искусственных монокристаллов сфалерита для разных длин волн составляет 2,488 (440 нм); 2,414 (500 нм); 2,369 (589 нм); 2,340 (671 нм); 2,280 (1400 нм); вюрцита – $2{,}378_{\parallel}$ и $2{,}396_{\perp}$ (589 нм) или $2{,}350_{\parallel}$ и $2{,}330_{\perp}$ (671 нм) [8].

Температурная зависимость теплоемкости ZnS для интервала 273–1173 К дана в [12]:

$$c = 12{,}81 + 0{,}95 \cdot 10^{3}\,T - 1{,}946 \cdot 10^{-5}\,T^{-2}. \qquad (1.1)$$

Растворимость ZnS в воде при комнатной и повышенных температурах крайне низка [13] и резко возрастает в присутствии минерализаторов [14]. На этом, как будет показано, и основано выращивание кристаллов из растворов. При повышенных температурах сульфид цинка сублимирует с диссоциацией:



$$2\,ZnS_{тв} \rightleftarrows 2\,Zn_{г} + S_{2\,г}\,. \qquad (1.2)$$

Температурная зависимость давления диссоциации и константы диссоциации, по данным [9], описываются следующими уравнениями

$$\lg P_{дис} = 148{,}63/T + 20{,}3[illegible] \lg T - 66{,}[illegible] \qquad (1.3)$$

$$\lg K_{дис} = -40585/T + 21{,}01[illegible] \qquad (1.4)$$

где $P_{дис}$ выражено в атм, $K_{дис}$ – в атм[illegible].

При температуре 1[illegible]00 °С сульфид цинка в газовой фазе практически полностью диссоциирован и давлением паров ZnS можно пренебречь. Давление паров диссоциации ZnS выше 1[illegible]0 °С начинает превышать 1 атм, а при 1860 °С становится равным 10 атм [10]. Сульфид цинка может

Таблица 1.1 **Некоторые физические и химические параметры ZnS**

Параметр	Сфалерит (кубический) 3*C* ZnS	Вюрцит (гексагональный) 2*H* ZnS	Литература
1	2	3	4
Период решетки, нм	0.54090	0,38260 0,62615	
Объем элементарной ячейки, см^3	$158,2 \cdot 10^{-24}$	$79,4 \cdot 10^{-24}$	–
Число молекул в см^3	$2,5 \cdot 10^{22}$	$2,5 \cdot 10^{22}$	–
Число молекул в элементарной ячейке	4	2	[2]
Плотность, г/см^3 реальная рентгеновская	 4,09 4.123	 4,08 4.103	 [8]
Коэффициент линейного расширения (0–100° С), см/° С	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	[2]
Температура Дебая, К	315	370 ($\parallel c$) 340 ($\perp c$)	 [3]
Энергия решетки, ккал/моль	819; 858	816; 858	[4]
Температура плавления, °С		1820	[1, 11]
Давление при $T_{пл}$, атм	-	3,7	[9, 10]
Температура возгонки, °С	1178 ± 2	1185 ± 6	[2]
Энтальпия образования ΔH^0_{298} ккал/моль	-48,2	45.3	[2]
Энтропия образования ΔS^0_{298}, кал/(моль · ° С)	13,27	34.44	[2]
Теплота сублимации, ккал/моль	35,74	63,3	[2]
ΔS испарения, кал/(моль · · ° С)	34	84	[2]
ΔH фазового перехода $2H \to 3C$, ккал/моль	3,2 ± 1,0		[2]
ΔS фазового перехода $2H \to 3C$, кал/(моль · ° С)	2,24	-	[2]
Коэффициент теплопроводности, кал/(см · с · ° С)	0,006	-	[2]
Магнитная восприимчивость (77 -300 К), см^3/моль	$-0,26 \cdot 10^{-6}$	$-0,29 \cdot 10^{-6}$	[2]
Подвижность электронов, см^2/(В · с)	200	140	[2]
Концентрация свободных носителей (300 К), см$^{-3}$	10^{11}–10^{16}	–	[2]

1	2	3	4
Время жизни свободных носителей (ZnS:Al, *n*-тип), с		10^{-7}–10^{-9}	[5]
Удельное электрическое сопротивление монокристалла, Ом·см	10^{9}–10^{11}	-	[5]
Упругие постоянные			
c_{11}	10,46		[2]
c_{44}	4,61		
c_{12}	6,53		
Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ			
$E_{опт}$	3,7	3,8	
$E_{терм}$	3,4	3,5	
Энергия фононов, мэВ	43(*LO*), 37(*TO*), 22–23(*LA*), 14(*TA*)	44(*LO*), 39(*TO*)	[1]
Диэлектрическая проницаемость			
ϵ_{∞}	15,8	8,3	[6]
ϵ_0	9,7	5,07	[7]
Эффективный заряд ионов	0,40	0,48	-

быть расплавлен под давлением инертного газа. Температура плавления по данным разных авторов лежит в пределах 1750–1820°С [1, 11]. Последняя величина считается большинством исследователей более достоверной.

Низкотемпературная модификация $3C$ ZnS (сфалерит) относится к кубической сингонии. Пространственная группа $F\bar{4}3m$. В структуре сфалерита атомы цинка размещены по узлам гранецентрированной кубической решетки. Атомы серы образуют подобную решетку и располагаются таким образом, что каждый атом серы окружен четырьмя атомами цинка. Координационное число атомов цинка также равно четырем. В направлении [111] кристаллические плоскости представлены парами чередующихся слоев Zn и S. Соответственно ось [111] является полярной.

Эти особенности структуры ZnS выявляются при травлении. Высокотемпературная модификация $2H$ ZnS (вюрцит) относится к гексагональной сингонии. Пространственная группа $P6mc$. Атомы серы в вюрците занимают положения, близкие к гексагональной плотнейшей упаковке. Координационное число атомов цинка и серы сохраняется равным 4.

Механизм превращения $3C \rightarrow 2H$ трактуется различно. В работе [15] было высказано предположение, что при образовании собственных точечных дефектов или введении примесей в ZnS перестройка кубической структуры в гексагональную связана с образованием значительных концентраций дефектов упаковки, упорядочение которых может давать гексагональные структуры. Однако такая точка зрения не подтверждается экспериментально, поскольку концентрация структурных дефектов замет-

но уменьшается перед началом фазового перехода [16–20]. По нашему мнению, лучшее объяснение дают выводы работы [20] о мартенситном типе превращения сфалерит–вюрцит.

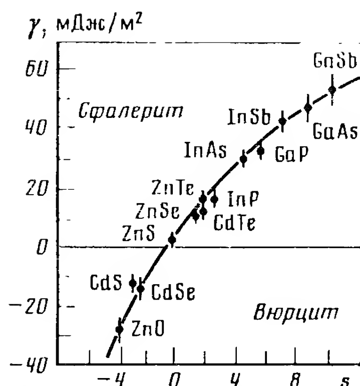
Известно, что мартенситный переход относится к бездиффузионным превращениям, которые наиболее изучены для сплавов железа, легированного примесью углерода. В этих сплавах увеличение содержания примеси может направленно искажать решетку. С накоплением деформаций мартенситный переход происходит в некотором интервале температур со скоростью звука и не требует термической активации. Образовавшаяся фаза имеет более низкую свободную энергию, однако становится неустойчивой, если примесь выделяется из матрицы. Причиной такого превращения ZnS при легировании или отклонении от стехиометрии являются направленные деформации в структуре сфалерита. По накоплении определенной степени деформации мартенситный переход, протекающий с большой скоростью, приводит к образованию гексагональных структур.

Помимо двух основных кристаллических модификаций сфалерита (s) и вюрцита (w), сульфид цинка имеет ряд политипных форм, отличающихся периодом повторяемости вдоль оси $[0001]_w$ или $[111]_s$. Структурные различия его политипных форм определяются только дальним порядком, что обеспечивает близость их свойств. В настоящее время известно около 150 политипов ZnS [21–33], из которых изучено всего 35.

При описании структуры ZnS на основе представлений о плотнейших шаровых упаковках атомов кубическая модификация может быть представлена трехслойной, а гексагональная – двухслойной последовательностями [1]. Период повторяемости отражает символика $3C$ и $2H$, принятая соответственно для кубической (C) и гексагональной (H) решеток. Политипные формы характеризуются бо́льшим периодом повторяемости: $4H$, $6H$, $8H$ и т.д. Низшие политипы ZnS относятся к гексагональной сингонии. Многослойные последовательности плотноупакованных слоев в структурах политипов включают определенное число двух- и трехслойных элементов структур $2H$ и $3C$. В связи с этим политипы могут быть охарактеризованы процентом гексагональности α, который составит для $2H$ – 100%; $4H$ – 50%; $6H$ – 33,3%; $8H$ – 25%; $3C$ – 0% и т.д.

Политипы являются неравновесными или промежуточными структурными состояниями при фазовом переходе сфалерит–вюрцит [31–35]. При этом, если сфалерит как низкотемпературная фаза стабилен ниже 800°С, а вюрцит во всей высокотемпературной области его существования (1072–1820°С), то область относительной устойчивости политипов приходится на промежуточные температуры. Так, $4H$-структура наблюдается в области 1030–1072°С при нагревании и в области 1020–860°С при охлаждении. Структура $6H$ стабильна при 800–900°С [19, 33]. Сохранить высокотемпературные модификации ZnS при охлаждении до комнатной температуры можно в результате закалки [19] в тех случаях, когда они стабилизируются введением в решетку примесей или дефектов. Большинство политипных форм ZnS получено и исследовано на монокристаллах, выращенных из газовой фазы, когда образование многослойных структур определяется движением винтовых дислокаций [21, 28–30].

Наиболее характерным типом структурных дефектов ZnS являются ошибки наложения слоев плотнейшей упаковки $(111)_s$ или $(0001)_w$.



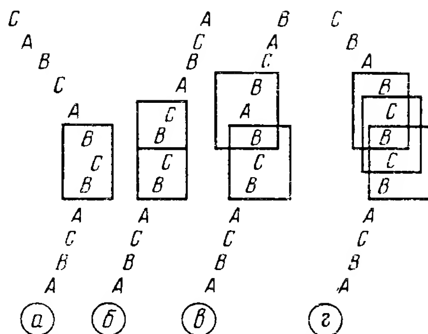


Рис. 1.1. Энергия образования дефектов упаковки γ для ряда соединений, охарактеризованных индексом эффективного заряда *s* [35]

Рис. 1.2. Различные типы дефектов упаковки в сфалерите

По сравнению с другими полупроводниковыми соединениями энергия образования этих дефектов в ZnS уникально мала – меньше 6 мДж/м² (рис. 1.1).

По принятой в структурной кристаллографии терминологии [36] будем называть ошибки в наложении слоев дефектами упаковки. В структуре сфалерита дефекты упаковки можно рассматривать как нарушение трехслойной последовательности в пределах нескольких плоскостей плотнейшей упаковки и замену ее в области дефекта упаковки на двухслойную гексагональную. Различные типы дефектов упаковки представлены схемами на рис. 1.2. Как видно из рисунка, наряду с кубическим трехслойным элементом повторяемости *ABC*. . . в последовательности при наличии дефектов упаковки можно выделить гексагональные двухслойные элементы (выделены в рамках). Вклад гексагональных слоев в общее число их определяет степень гексагональности кубической структуры, или концентрацию дефектов упаковки. Ее можно охарактеризовать процентом гексагональности.

Дефекты упаковки типа *б* и *в* классифицируются в кристаллографии [36] как деформационные, а типа *а* – двойниковые. По вкладу прослоек с двухслойной гексагональной последовательностью те же типы дефектов упаковки можно охарактеризовать иначе: *а* – однослойные, *б* – двухслойные, *г* – трехслойные, *в* – два однослойных. Каждый из них по-разному должен влиять на сегрегацию примесей и создавать различное по симметрии кристаллическое поле вблизи примесного атома (иона).

В дальнейшем, говоря о кристаллах с дефектами упаковки или политипных формах ZnS, мы будем подразумевать отсутствие периодичности в чередовании слоев в первом случае или ее наличие во втором. Понятие же "степень гексагональности" относится в равной мере к обоим случаям.

Конгруэнтность плавления, высокая упругость паров продуктов диссоциации при повышенных температурах, а также сравнительно высокая растворимость сульфида цинка в перегретых водных растворах в присутствии комплексообразователей позволяют использовать широкий спектр методов для выращивания кристаллов ZnS: из расплава, из газовой фазы и, наконец, из водных растворов при повышенных температурах и давлениях. В литературе описаны и более специфические способы кристаллизации ZnS (в гелях, из растворов в расплавах солей), но они не получили заметного распространения.

Выращивание кристаллов ZnS из расплава. Поскольку упругость паров продуктов диссоциации ZnS при температуре плавления превышает одну атмосферу, практически невозможно вырастить кристаллы из расплава при атмосферном давлении. Поэтому кристаллизацию из расплава проводят под давлением инертного газа – обычно аргона или (реже) азота. Установки представляют собой толстостенные стальные сосуды, внутри которых монтируются нагревательные элементы. В таких установках технически сложно применить классический вариант метода Чохральского – наиболее распространенного способа выращивания кристаллов из расплава и на практике используются различные варианты метода Бриджмена–Стокбаргера. Фронт кристаллизации перемещается путем изменения мощности, подаваемой на нагреватель, при этом изотерма, соответствующая температуре плавления сульфида цинка, перемещается снизу вверх. В других вариантах перемещают тигель в постоянном тепловом поле.

Выбор материалов для тиглей крайне ограничен из-за высокой температуры плавления сульфида цинка и его химической агрессивности при этих температурах. Последнее делает невозможным, в частности, использование тиглей из тугоплавких оксидов. На практике используются тигли из графика высокой степени чистоты. При высоких температурах возможны реакции восстановления сульфида цинка углеродом:



$$ZnS + \tfrac{1}{2}\,C \rightarrow Zn_{(г)} + \tfrac{1}{2}\,CS_{2\,(г)}, \qquad (1.5)$$



$$ZnS + C \rightarrow Zn_{(г)} + CS_{(г)}. \qquad (1.6)$$

Как показали расчеты [37], эти реакции практически полностью подавляются при давлениях аргона более 100 атм. Не происходит при температуре плавления ZnS и взаимодействия графита с серой – продуктом термической диссоциации сульфида [38]. В то же время следы кислорода, присутствующие либо в исходном материале ZnS, либо в газовой атмосфере, взаимодействуя с графитом, могут привести к загрязнению выращиваемых кристаллов наряду с ZnO оксидами углерода (CO, CO_2, C_3O_2).

Реакции (1.5) и (1.6) восстановления сульфида цинка углеродом в значительной степени определяют нижний предел давления инертного газа при кристаллизации. Хотя было показано, что 50 атм газового давления достаточно, чтобы получить сульфид цинка из расплава [39], в большинстве работ давление инертного газа составляло 100–200 атм.

Разработанные методики [39–45] позволяют выращивать кристаллы ZnS в виде буль диаметром 30–40 мм и длиной до 100 мм. Кристаллы либо бесцветны (при валовом содержании примесей в них $< 10^{-4}\%$), либо

слегка окрашены в буроватые или зеленоватые тона. Главными примесями являются медь и железо. Наряду с ними обычно обнаруживаются Al, Si, Ca, Mg и ряд других элементов. Согласно [42, 46], коэффициент распределения примесей Ti, Co, Cr, Mn, Fe, Ni, Pb, Sn, Al близок к единице и, следовательно, в процессе кристаллизации не происходит их заметного перераспределения. С другой стороны, в [41] подчеркивается, что при направленной кристаллизации ZnS из расплава частично оттесняются примеси Cu, Mg, Al, Ca, Fe в верхнюю зону кристалла. Последний при этом приобретает отчетливую неравномерность в окраске. Возможно, что расхождение между результатами этих работ связано с различными скоростями роста кристаллов.

В структурном отношении кристаллы ZnS, выращенные из расплава, как правило, неоднородны. Они имеют большое количество дефектов упаковки и даже прослойки гексагональной фазы в кубической матрице. При этом быстрое охлаждение образцов, начиная от температуры выше фазового перехода, способствует стабилизации высокотемпературной гексагональной модификации, в то время как медленное – увеличивает долю кубической фазы. Отжиг кристаллов при температурах 800 °С также снижает процент гексагональности в них [42], однако аналогичная обработка кристалла при температурах 900–1000 °С (близких к температуре фазового перехода) уже не оказывает заметного влияния на их структуру [41].

Выращивание кристаллов ZnS из газовой фазы. Для получения кристаллов ZnS из газовой фазы используются как методы физической конденсации [47–52], так и методы химического транспорта [53–56]. В основе первых лежит высокая упругость пара продуктов диссоциации ZnS при повышенных температурах и достаточно резко выраженная ее температурная зависимость. Процесс осуществляется в откачанной кварцевой ампуле либо в атмосфере инертного газа (аргон, азот, гелий) при атмосферном давлении. В наиболее простом варианте ампула находится в печи с температурным градиентом и вещество переносится из более горячей зоны в более холодную. Процесс может регулироваться давлением газа в ампуле или величиной градиента температуры вдоль нее. В других вариантах ампула перемещается в печи с постоянным температурным полем.

Минимальная температура кристаллизации ZnS составляет 1000 °С [47–50] (в атмосфере CO при давлении ~ 10^{-3} атм), а максимальная – 1600 °С. Более низкие температуры кристаллизации реализуются в методах химического транспорта [53–56]. Используя в качестве транспортирующего агента I_2, Румянцев [55] вырастил кристаллы ZnS при температуре около 770 °С. В присутствии NH_4Cl или в атмосфере водорода для роста кристаллов требуются несколько более высокие температуры. Однако в последнем случае наряду с химическим транспортом заметный вклад, возможно, вносится и процессом пересублимации.

В табл. 1.2 сведены результаты ряда авторов по кристаллизации сульфида цинка из газовой фазы. Эта таблица наглядно показывает, что температурный интервал кристаллизации довольно широк и процесс может идти как выше, так и заметно ниже температуры фазового перехода сфалерит ⇄ вюрцит. При этом структура кристаллов существенно различна. Кристаллы, выращенные при температурах выше или вблизи температуры

Таблица 1.2. **Условия выращивания кристаллов ZnS из газовой фазы и их некоторые характеристики**

Температура кристаллизации, °С	Газовая среда	*P*, атм	Структура	Основные примеси	Литература
900	H_2	1	*s*	O	[53]
1150	Ar, N_2 Ne, H_2S	1	*s, w*	Cu, Mg, Fe Si < 10^{-4}%, B < 10^{-3}%	[47]
1100	H_2S	1	*s*, политипы	Cu, Mg, Si < 10^{-3}%, Ag < 10^{-4}%	[27]
770	I_2		*s*	I	[55]
830–900	I_2		*s*	I	[54]
950–1070	NH_4Cl		*s, w*	Cl	[54]
1500	Ar	1	*w*	Ni, Mg, Fe, Cu	[49]
945–920			*w + s*	–	[56]
1600	Ar	1	*w + s*	–	[50]
< 1000	CO	10^{-3}	*s*, политипы	–	[50]

фазового перехода, неоднородны по структуре, содержат большое количество дефектов упаковки либо макропрослойки гексагональной модификации в кубической матрице. При исследовании кристаллов в скрещенных поляризаторах это выявляется в характерной полосчатости. По структуре такие кристаллы часто близки к кристаллам, выращенным из расплава. Снижение температуры кристаллизации до 770–880 °С позволяет получить, по сообщению авторов [53–55], более однородные по структуре кристаллы кубической модификации, не свободные, однако, от двойникования. Наглядно влияние температуры на структурное совершенство кристаллов ZnS, выращенных из газовой фазы, можно продемонстрировать на примере опытов Лендвея [54] (см. таблицу 1.2) : в диапазоне 830–900 °С автор фиксировал кристаллизацию сфалерита, при температуре ~950 °С им установлены дефекты упаковки в кристаллах с преобладающей кубической матрицей, а при ~1070 °С уже кристаллизовался вюрцит. Следует, однако, иметь в виду, что на эти явления сильное влияние могут оказывать примеси транспортирующих агентов, неизбежно присутствующие в кристаллах, получаемых методами химических транспортных реакций. Так, Кулаков [57] показал, что при транспорте в иодидной среде концентрация иода в кристаллах может достигать более 0,6 мол.% при сопутствующем легировании кристаллов кислородом. Аналогичные процессы могут иметь место и в других средах (например, NH_4Cl). Интенсивность их зависит от температуры, скорости роста кристаллов и т. д., соответственно их воздействие на структуру кристаллов будет проявляться различным образом.

В целом следует отметить, что из газовой фазы можно получить более совершенные в структурном отношении кристаллы, чем из расплава. При этом большим совершенством структуры при прочих равных условиях обладают кристаллы меньших размеров.

Влияние примесей на структурное совершенство кристаллов сульфида цинка, выращенных из расплава и газовой фазы, проявляется самым существенным образом [17, 58–61] и определяется типом примеси.

При выращивании кристаллов из расплава активация исходной шихты дозированным количеством примесей позволяет направленно проследить их влияние на структуру кристаллов. Выяснилось, что донорные примеси (Al, B, In, Ga) увеличивают концентрацию дефектов упаковки в кристаллах и стабилизируют вюрцитную модификацию ZnS. Акцепторные примеси (Cu^+, Ag^+) приводят к обратному эффекту, стабилизируя кубическую модификацию. Примеси двухвалентных металлов действуют различно: если их введение увеличивает степень ионности связей (Mg, Cd, Hg, Fe, Co, Ni), стабилизируется гексагональная модификация; в случае возрастания степени ковалентности связи (Be) происходит стабилизация кубической модификации. К аналогичному эффекту приводят примеси Se, Te. Согласно [61], эффекты стабилизации той или иной модификации ZnS заметно начинают проявляться при содержании примесей не менее $10^{-2}-10^{-1}$ ат.%.

Выращивание кристаллов ZnS из раствора в расплаве и в гелях. Эти методы по сравнению с описанными выше позволяют выращивать кристаллы ZnS при более низких температурах и тем самым дают принципиальную возможность получать более совершенные в структурном отношении кубические кристаллы сульфида цинка. Тем не менее эти методы не получили широкого распространения. Попытки использования в качестве плавня легкоплавких металлов Bi, Sn, Pb [62] показали, что растворимость ZnS в них вплоть до высоких температур остается низкой (~ 1,5% при 1100 °C), поэтому скорости роста кристаллов и их размеры очень малы. Качество кристаллов также неудовлетворительно из-за интенсивного захвата включений растворителя (металла) и специфической дендритной кристаллизации. Последнее обусловлено высокой вязкостью расплавов.

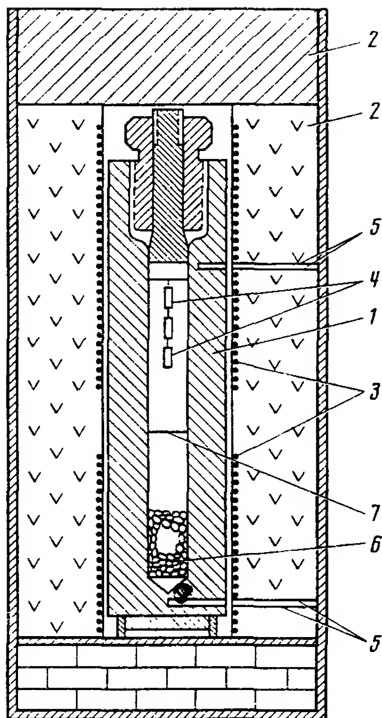
Лучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве плавней расплавов солей. Чернышев [63] использовал моносульфид олова и методом охлаждения со скоростью ~ 15 °C/ч получил пластинчатые кристаллы ZnS размером до 5 × 3 × 0,2 мм. Несмотря на то что начальная температура кристаллизации была равна 1050 °C (растворимость ZnS при этой температуре достигала ~ 8%), полученные кристаллы оптически были достаточно однородны. Содержание примеси олова в них не превышало $6 \cdot 10^{-3}$ ат.%.

По-видимому, наилучшие результаты были получены при использовании в качестве плавней расплавов галогенидов металлов [64–68]. Нистор [68] вырастил кристаллы ZnS размером 5–8 мм из раствора в расплаве $PbCl_2$ при ~ 575 °C. В кристаллах не обнаружено двупреломления, что подчеркивает их высокое структурное совершенство. Рентгенограммы также подтвердили совершенную кубическую решетку.

Кристаллизация сфалерита в гелях описана в [69]. Использована стандартная методика медленной диффузии в гель ионов цинка и серы и их

Рис. 1.3. Схема автоклава для выращивания монокристаллов ZnS в гидротермальных условиях

1 – автоклав; *2* – внешняя теплоизоляция; *3* – двухсекционная обмотка печи; *4* – затравки; *5* – термопары; *6* – шихта; *7* – перегородка с отверстиями



взаимодействия в объеме геля силиката натрия. Поставщиками цинка служили $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, поставщиками серы – органические серосодержащие соединения (тиоацетамид, тиурен, тиоуксусная кислота). При комнатной температуре в течение ~ 2 мес. вырастали кристаллы ZnS размером 3–4 мм. Кристаллы обладали высокой степенью совершенства: плотность дислокаций не превышала 10^2 $см^{-2}$, двупреломление не обнаруживалось. Существенным недостатком метода является крайне низкая скорость роста, поэтому практического значения метод не получил.

Выращивание кристаллов ZnS из перегретых водных растворов (гидротермальный метод). Из-за крайне малой растворимости сульфида цинка в воде выращивание кристаллов из водных растворов возможно только при повышенных температурах и в присутствии минерализаторов. Наиболее распространенная схема эксперимента показана на рис. 1.3. В нижней зоне стального автоклава, футерованного инертным материалом (платиной, титаном или серебром), помещается исходное вещество, а в верхней подвешиваются затравочные кристаллики. Поперечная перегородка с отверстиями, разделяющая зоны растворения и роста, предназначена для регулирования скорости конвекции раствора. Между зонами создается разность температур (нижняя часть автоклава нагревается сильнее). В нижней части исходное вещество растворяется и раствор насыщается. Поднимаясь в верхнюю зону, он охлаждается, становится пересыщенным, и избыток вещества осаждается либо на затравочном кристаллике, либо на стенках автоклава (спонтанная кристаллизация). Обедненный и охлажденный раствор вновь опускается, и процесс повторяется.

Несмотря на кажущуюся простоту, гидротермальный метод с физико-химической точки зрения является одним из наиболее сложных. Процесс протекает в точке минимума тройной системы сульфид цинка–вода–минерализатор, и это предопределяет большое разнообразие возможных химических процессов, которые могут препятствовать кристаллизации ZnS. Прежде всего это реакции гидролиза сульфида, окислительно-восстановительные процессы и т. д.

Общие закономерности поведения сульфида цинка в водных растворах удобно проиллюстрировать на основе диаграмм Eh–pH [70]. Эти диаграм-

Таблица 1.3. **Уравнения реакций, использованные при построении Eh–pH-диаграмм системы Zn–S–H_2O**

Реакция	Температура, °C	
	25	300
1) $ZnS + 4H_2O = Zn + HSO_4^- + 7H^+ + 6e$	$Eh = +0,686 - 0,0690pH + 0,00986 \lg[HSO_4^-]$	$Eh = +0,624 - 0,132pH + 0,0190 \lg[HSO_4^-]$
2) $ZnS + 4H_2O = Zn + SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	$Eh = +0,706 - 0,0789pH + 0,00986 \lg[SO_4^{2-}]$	$Eh = +0,738 - 0,152pH + 0,0190 \lg[SO_4^{2-}]$
3) $Zn + HS^- = ZnS + H^+ + 2e$	$Eh = -1,09 - 0,0296pH - 0,0296 \lg[HS^-]$	$Eh = -1,34 - 0,0568pH - 0,0568 \lg[HS^-]$
4) $Zn + H_2S = ZnS + 2H^+ + 2e$	$Eh = -0,883 - 0,0592pH - 0,0296 \lg[H_2S]$	$Eh = -0,871 - 0,114pH - 0,0568 \lg[H_2S]$
5) $Zn + S^{2-} = ZnS + 2e$	$Eh = -1,47 - 0,0296 \lg[S^{2-}]$	$Eh = -2,00 - 0,057 \lg[S^{2-}]$
6) $ZnS + 5H_2O = ZnO + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	$Eh = +0,421 - 0,0740pH + 0,0074 \lg[SO_4^{2-}]$	$Eh = +0,428 - 0,142pH + 0,0142 \lg[SO_4^{2-}]$
7) $ZnS + 5H_2O = ZnO + HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	$Eh = +0,407 - 0,0666pH + 0,0074 \lg[HSO_4^-]$	$Eh = +0,342 - 0,128pH + 0,0142 \lg[HSO_4^-]$
8) $Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e$	$Eh = -0,438 - 0,0592pH$	$Eh = -0,508 - 0,114pH$
9) $ZnS + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2S$	$pH = -2,514 - ½ \lg[Zn^{2+}] - ½ \lg[H_2S]$	$pH = -1,048 - ½ \lg[Zn^{2+}] - ½ \lg[H_2S]$
10) $ZnS + 4H_2O = Zn^{2+} + HSO_4^- + 7H^+ + 8e$	$Eh = +0,324 - 0,518pH + 0,0074 \lg[Zn^{2+}] +$ $+ 0,0074 \lg[HSO_4^-]$	$Eh = +0,279 - 0,0995pH + 0,0142 \lg[Zn^{2+}] +$ $+ 0,0142 \lg[HSO_4^-]$
11) $ZnS + 4H_2O = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	$Eh = +0,339 - 0,0592pH + 0,0074 \lg[Zn^{2+}] +$ $+ 0,0074 \lg[SO_4^{2-}]$	$Eh = +0,366 - 0,114pH + 0,0142 \lg[Zn^{2+}] +$ $+ 0,0142 \lg[SO_4^{2-}]$
12) $Zn = Zn^{2+} + 2e$	$Eh = -0,763 + 0,0296 \lg[Zn^{2+}]$	$Eh = -0,753 + 0,568 \lg[Zn^{2+}]$
13) $ZnS + 4H_2O = ZnSO_4 + 8H^+ + 8e$	$Eh = +0,368 - 0,0592pH$	$Eh = +0,272 - 0,1137pH$
14) $ZnSO_4 + H^+ = Zn^{2+} + HSO_4^-$		$pH = -0,488 - \lg[Zn^{2+}] - \lg[HSO_4^-]$
15) $ZnSO_4 + H_2O = ZnO + SO_4^{2-} + 2H^+$	$pH = 3,610 + ½ \lg[SO_4^{2-}]$	
16) $ZnSO_4 + H_2O = ZnO + HSO_4^- + H^+$		$pH = 2,792 + \lg[HSO_4^-]$
17) $H_2O_{ж} = O_{2г} + 4H^+_{в} + 4e$	$Eh = +1,229 - 0,0592pH + 0,0148 \lg P_{O_2}$	$Eh = +1,012 - 0,114pH + 0,0284 \lg P_{O_2}$
18) $H_{2г} = 2H^+_{в} + 2e$	$Eh = -0,0592pH + 0,0296 \lg P_{H_2}$	$Eh = -0,114pH - 0,0568 \lg P_{H_2}$
19) $ZnS + 2K^+ + 5H_2O = ZnO + K_2SO_4 +$ $+ 10H^+ + 8e$	$Eh = +0,047 - 0,0740pH - 0,0148 \lg[K^+]$	$Eh = +0,357 - 0,142pH - 0,0284 \lg[K^+]$
20) $ZnS + H_2O = ZnO + S^{2-} + 2H^+$	$pH = 18,046 + ½ \lg[S^{2-}]$	$pH = 13,14 + ½ \lg[S^{2-}]$
21) $Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$	$pH = 5,576 - ½ \lg[Zn^{2+}]$	

мы позволяют одновременно учесть основные параметры: температуру, щелочность среды pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh, активности компонентов – и тем самым дают исчерпывающую картину основных химических взаимодействий в изучаемой системе.

На рис. 1.4 представлены диаграммы Eh–pH системы $Zn-S-H_2O$ при 300 и 25 °C. В табл. 1.3 приведены уравнения реакций, которые могут протекать в этой системе. Из рис. 1.4, *а* и 1.4, *б* видно, что при обеих температурах существует широкое поле устойчивости ZnS, простирающееся на всю область pH. Из этого вытекает, что для выращивания кристаллов сульфида цинка принципиально возможно использовать широкий круг растворителей – от крайне кислых до крайне щелочных.

Однако в окислительной среде ZnS может гидролизоваться с одновременным окислением сульфида до сульфата. При высокой активности в растворе сульфат-ионов или в кислых растворах это может привести к выпадению сульфата цинка. В более щелочных условиях ($pH > 3,8$) продуктом гидролиза является оксид цинка.

Экспериментальные исследования подтверждают возможность использования широкого круга минерализаторов для выращивания кристаллов сульфида цинка. Последнее было реализовано в кислых растворах (H_3PO_4) [71], в растворах хлоридов щелочных металлов и аммония [72, 73], в щелочных средах (KOH, NaOH, CsOH) [73–75]. Эксперименты показали, что при кристаллизации ZnS в кислых средах в автоклаве создаются восстановительные условия (выделяется сероводород, фиксируемый по запаху). В щелочных условиях сульфид цинка частично гидролизуется, но этот процесс в растворах NaOH, KOH при $T > 300$ °C протекает слабо и практически не мешает кристаллизации сульфида.

Обычно гидротермальным методом кристаллы выращивают в условиях, когда растворимость вещества лежит в пределах 1,5–4,5% и никак не меньше 0,5%. Такие величины растворимости ZnS достигаются в 30–50%-ных растворах H_3PO_4 при $T > 400$ °C [76] или в 30–40%-ных растворах KOH при $T > 350$ °C [74]. В то же время в растворах KOH с концентрацией более 60% (при 300 °C) и 45% (при 400 °C) зафиксировано образование сложного калий-цинкового сульфида $K_2Zn_3S_4$ [77]. Это обстоятельство естественным образом ограничивает возможности использования сильно концентрированных растворов щелочей для выращивания кристаллов сульфида цинка.

Важно еще одно обстоятельство. Скотт и Барнс [78] показали, что в системе $ZnS-NaOH-H_2O$ гексагональный ZnS образуется при температурах на 300–400 °C ниже температуры фазового перехода $3C \rightleftarrows 2H$ ZnS. Объяснения этому мы пока не имеем. Естественно, выращивание сфалерита в гидротермальных щелочных растворах возможно лишь при температурах ниже этого перехода.

По данным [41, 70–75], наиболее высокие скорости роста (0,1–0,4 мм/сут) кристаллов ZnS достигнуты в растворах H_3PO_4 и KOH. Отметим также, что хотя в растворах KOH кристаллы ZnS растут быстрее, чем в растворах CsOH, в последних они более совершенны в морфологическом и структурном отношении. Наиболее высокие значения скоростей роста в щелочных средах установлены для граней (110) и (111). Поэтому во всех случаях затравки ориентируются таким образом, чтобы кристаллы в основном росли в направлениях ⟨111⟩ и ⟨110⟩.

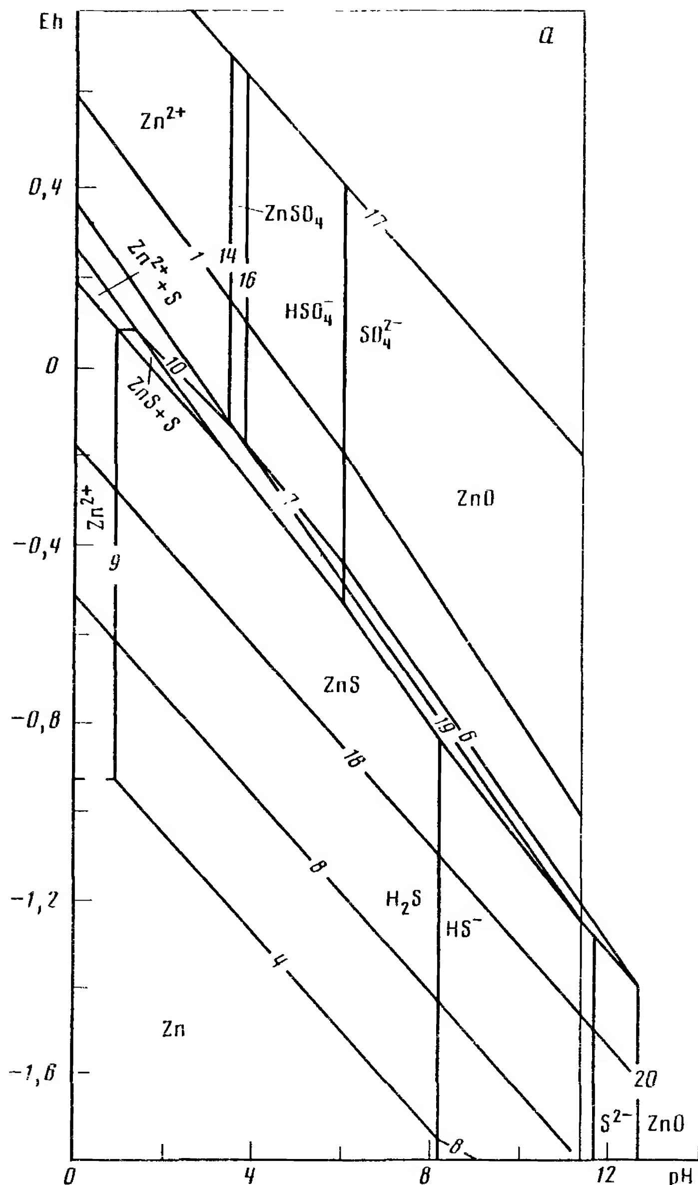
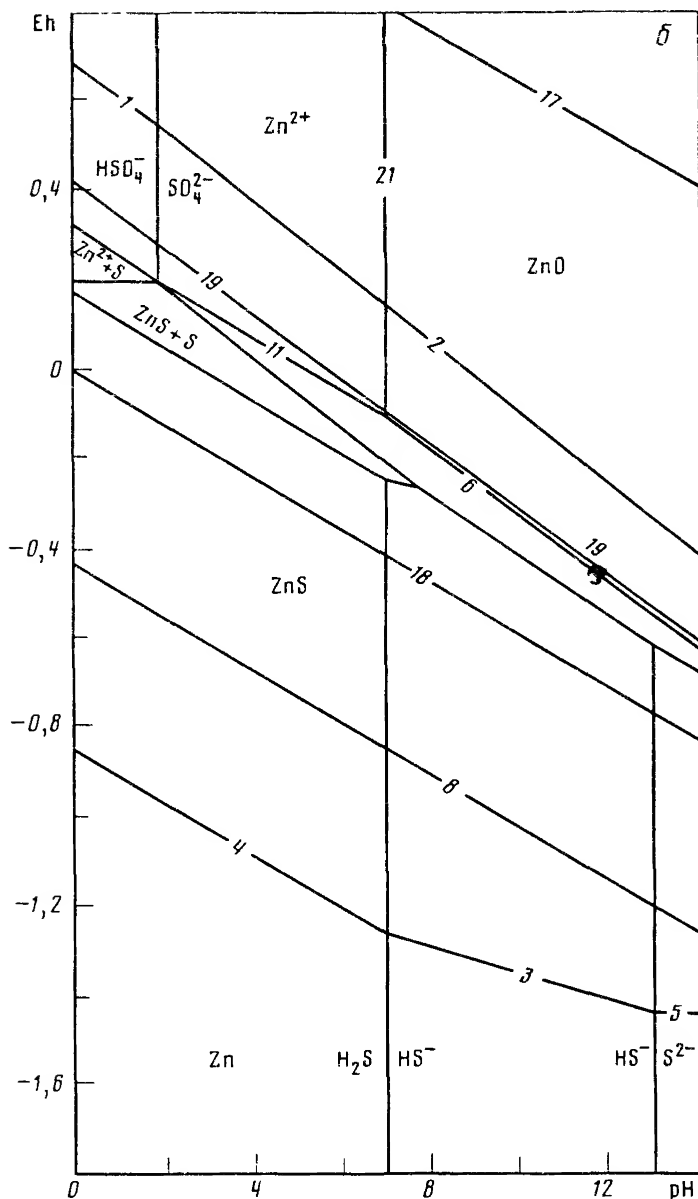


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма Eh–pH равновесия системы $ZnS–ZnO–ZnSO_4$ в высокотемпературных водных растворах при 300 (*а*) и 25° С (*б*) (приведенные на рисунке цифры указывают номера реакций из табл. 1.3)



Гидротермальные кристаллы ZnS характеризуются высокоупорядоченной кубической структурой: концентрация дефектов упаковки в образцах, получаемых в щелочных условиях, не превышает ~ 1%, а в кислых еще ниже. Однако во всех гидротермальных кристаллах сульфида цинка присутствует примесь кислорода, концентрация которой зависит от условий кристаллизации.

Различные физико-химические условия роста кристаллов в кислых и в щелочных средах (в первых, как отмечалось выше, создаются более восстановительные условия, поэтому рост кристалла протекает в условиях повышенной концентрации сульфидной серы) проявляются в их физических характеристиках. Так, сопротивление кристаллов ZnS, выращенных в щелочных растворах, по нашим оценкам, составляет $\sim 10^{12}$ Ом · см, а в растворах фосфорной кислоты – 10^9 10^{10} Ом · см, т. е. на 2–3 порядка ниже. Фотопроводимость кристаллов ZnS изменяется в обратном порядке.

На основании этих фактов можно говорить, что наиболее близкие к стехиометрии кристаллы ZnS образуются в окислительной обстановке.

1.3. СОБСТВЕННЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Сульфид цинка – достаточно сложный объект исследования благодаря особенностям кристаллической структуры, разнообразию структурных дефектов, богатому спектру точечных дефектов, что приводит к противоречивым результатам. Поэтому до настоящего времени нет четкого понимания, какие типы точечных дефектов преобладают в сульфиде цинка в зависимости от условий его приготовления. Не выявлены и количественные соотношения между различными типами дефектов, которые позволили установить зависимость оптических свойств от концентрации и вида дефектов.

Рассмотрим экспериментальные данные, обнаруживающие присутствие в сульфиде цинка собственных точечных дефектов и устанавливающие типичность того или иного вида дефектов для этого материала.

До недавнего времени вакансии серы отождествлялись с ловушками (~ 0,2–0,37 эВ), возникающими в сульфиде цинка при термообработке в парах цинка и выявляемыми при исследованиях термовысвечивания, термостимулированной проводимости, электропроводности и т. п. [79–81]. Развитие техники ЭПР в последнее время позволило надежно идентифицировать вакансии серы в ZnS, получить сведения об их концентрации, зарядовом состоянии в нормальных условиях и глубине залегания уровней в запрещенной зоне.

При обозначении зарядового состояния точечных дефектов мы в дальнейшем используем символику из работы [79]. Например, $V^{\cdot}$ и V^{X} – однократно положительно заряженная и нейтральная вакансии; V'' – отрицательно двукратно заряженная вакансия; $Zn_i^{\cdot\cdot}$ – двукратно положительно заряженный межузельный цинк и т.п. Положение уровней дефектов может быть охарактеризовано энергией первой или второй ионизации (рис. 1.5).

В работах [82–83] было показано, что в результате термообработки в жидком цинке при 1100–1200°C с закалкой в монокристаллах ZnS возникают центры окраски, которые дают пурпурное окрашивание образцов. Согласно структуре спектра ЭПР, наблюдаемые дефекты расшифрованы как F^+-центры, или $V_S^{\cdot}$, для которых фактор g = 2,0034. Они, как правило, возникают только при возбуждении кристалла.

Исследование оптических свойств таких кристаллов [83] показало, что возникающие вакансии серы ответственны за полосы дополнительного

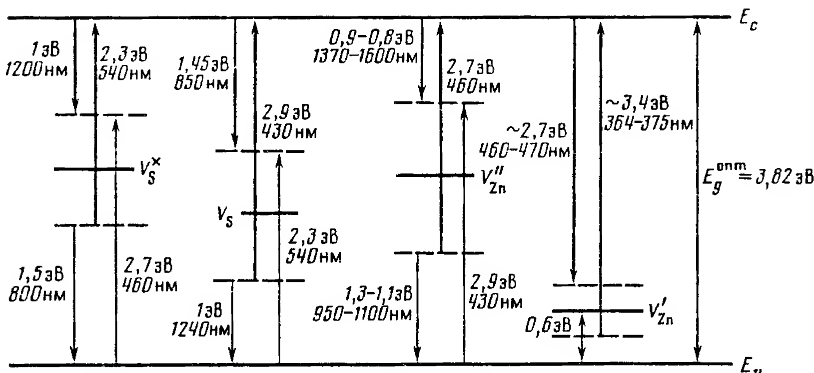


Рис. 1.5. Энергетическое положение уровней точечных дефектов сульфида цинка при 77 К

Сплошные линии – уровни, соответствующие равновесным состояниям ($E_{терм}$); штриховые – неравновесные состояния, обязанные релаксации решетки при перезарядке центра

поглощения 430 и 540 нм, а также излучение в инфракрасной области спектра 847 и 1170 нм [82–85]. Эти результаты подтверждаются и рядом других исследований [85–93]. Кроме того, обнаружено, что F^+-центры конкурируют в процессах захвата электрона с глубокими электронными ловушками ZnS, в частности с А-центрами, в присутствии которых F^+-центры нестабильны при комнатной температуре [83, 88].

Максимальная концентрация F^+-центров составляет 10^{16}–10^{17} $см^{-3}$ [93–95]. Она достигает примерно 10^{16} $см^{-3}$ в результате термообработки в парах цинка [91, 95] и несколько больше в образцах, облученных нейтронами дозой 10^{18} $см^{-2}$ [93, 91]. При легировании алюминием вообще не удается наблюдать F^+-центры [90].

Исследования, проведенные в работах [93, 90], позволяют уточнить модель F^+-центра. Так, согласно им, эти дефекты $V_S^{\cdot}$ ответственны только за одну полосу поглощения 430 нм и излучения 847 нм, в то время как более длинноволновые полосы 540 нм (поглощение) и 1170 нм (излучение) обязаны вакансиям серы в ином зарядовом состоянии V_S^x. На основании этих экспериментальных данных, а также результатов работ [82–93] была предложена модель, описывающая оптические свойства F^+-центра в ZnS [84, 96].

Процессы излучения и поглощения на этих дефектах связываются не с внутрицентровыми переходами, а с перезарядкой центра при обмене электроном с зоной проводимости. На основании этих представлений схема расположения уровней $V_S^{\cdot}$ и V_S^x в запрещенной зоне ZnS приведена на рис. 1.5. Как и предполагалось [97], перезарядка центров при поглощении или излучении света на этих собственных дефектах связана с сильной релаксацией решетки и стоксовыми потерями [98]. Это определяется изменением заряда центра, т.е. изменением энергии связи его с решеткой и поляризацией области новой локализации электрона. В результате для перехода решетки в равновесное состояние при поглощении света центрами, уровни которых лежат вблизи середины запрещенной зоны, должна выделиться энергия, примерно равная двум поляронам.

По данным [99], энергия полярона $E_{\text{пол}}$ в ZnS составляет ~ 0,3 эВ. Излучение света также приводит к неравновесному состоянию, которое релаксирует с выделением еще двух поляронов. Поэтому энергия излучения меньше энергии поглощения на учетверенную энергию полярона (см. рис. 1.5). Считая термическую ионизацию центра процессом равновесным, можно полагать, что $E_{\text{терм}} = E_{\text{погл}} - 2E_{\text{пол}} = E_{\text{изл}} + 2E_{\text{пол}}$, или $2E_{\text{терм}} = E_{\text{погл}} + E_{\text{изл}}$. Тогда по экспериментальным данным мы получаем для $V_S^{\times}$ и $V_S^{\cdot}$ значения $E_{\text{терм}}$, соответственно равные 1,7 и 2,17 эВ (от E_c). Таким образом, вакансии серы образуют в ZnS очень глубокие донорные уровни, что принципиально отличается от принятых ранее представлений [79–81]. Величины стоксовых смещений, например $E_{\text{терм}}-E_{\text{изл}}$, по данным эксперимента даже несколько превышают удвоенную энергию полярона и составляют для $V_S^{\times}$ и $V_S^{\cdot}$ примерно 0,65 и 0,72 эВ.

Экспериментальные исследования другого типа дефектов в ZnS – вакансий цинка весьма обширны [79–80, 100–116]. Однозарядная вакансия цинка V'_{Zn}, по данным многих работ [79, 80, 101–102], имеет уровень $E_{\text{терм}}$, отстоящий примерно на 0,35–0,4 эВ от E_v.

Еще меньшее значение для глубины уровня V'_{Zn}, равное 0,2 эВ (от E_v), появилось в литературе на основании (неприемлемой в настоящее время) интерпретации краевой люминесценции ZnS : свечение объяснялось процессами рекомбинации на донорно-акцепторных парах $V'_{Zn} - V_S^{\cdot}$. Однако накопленные в настоящее время экспериментальные факты [117–120] свидетельствуют о том, что уровни этих ассоциатов не могут отвечать за излучение в краевой области спектра ZnS (см. разд. 4.2).

В работе [107] обнаружены акцепторные уровни с глубиной $E_{\text{терм}} \approx 0{,}58$ эВ (от E_v) в кристаллах ZnS *p*-типа, прошедших активированный ультрафиолетовым облучением отжиг в парах серы. Уровни связываются с дефектами, ответственными за свечение 460–470 нм и поглощение 364–375 нм при 77 К. Авторы отождествляют их с V'_{Zn}. Стоксовы потери в этом случае порядка одного полярона.

Двухзарядные вакансии цинка V''_{Zn} проявляют себя в процессах фотопроводимости, люминесценции и поглощения. В связи с этим можно предположить, что V''_{Zn} являются одним из преобладающих типов дефектов сульфида цинка. Термическая глубина этих дефектов, определенная на основании анализа экспериментальных данных в работах [79–80], равна 1,9 эВ (от E_v). Исследования поглощения [100] дают оптическую глубину уровня V''_{Zn} порядка 1,25–1,36 эВ (от E_v), а по данным электропоглощения [101–102] – 1,04 эВ (от E_v). В сообщении [121] дается энергетическая модель дефекта V''_{Zn}, определяющая термическое положение уровня, спектральную область поглощения центром (370 нм) и излучения (~ 560 нм). Эти результаты получены при 77 К. Они подтверждаются исследованиями центров фотопроводимости ZnS, которые в работах [104–106] сопоставляются с уровнями 1,08–1,3 эВ от E_v. Таким образом, двухзарядные вакансии цинка V''_{Zn}, как и серы $V_S^{\cdot\cdot}$, в ZnS дают глубокие уровни, расположенные вблизи середины запрещенной зоны. В таком случае полосы, соответствующие излучательным переходам, для V''_{Zn} следует ожидать в инфракрасной области спектра, причем несколько более длинноволновой, чем для вакансий серы.

Излучение ZnS в инфракрасной области исследовалось достаточно

тщательно [122–129]. Так, в работе [122] получены инфракрасные спектры катодолюминесценции при 77 К монокристаллов ZnS, подвергнутых бомбардировке электронами с энергиями больше пороговых энергий смещения цинка (235 кэВ) или серы (190 кэВ). При образовании серных вакансий дополнительные полосы излучения наблюдались при ~ 0,8 и ~1,2 мкм [122–123].

Смещение ионов цинка из узлов решетки вызывало появление новой полосы 1,37 мкм (~0,9 эВ) и усиление группы полос 1,51; 1,67 и 1,75 мкм, стабильно присутствующих в инфракрасных спектрах. Многие исследователи считают, что инфракрасное излучение ZnS в области 1,5–1,7 мкм обязано вакансиям цинка V''_{Zn}. В подтверждение этого проведены расчеты возможной структуры акцепторных уровней катионных вакансий [125], эксперименты по поляризации излучения [126]. Однако анализ структуры инфракрасного спектра ZnS в этой области затрудняется возможным присутствием неконтролируемой примеси меди, которая обнаруживает полосы излучения в той же спектральной области [127]. Между тем в работе [127] отмечается, что инфракрасное излучение в области 1,5 мкм весьма интенсивно и в спектре чистого ZnS, полученного при избытке серы, когда содержание меди в образцах было уменьшено до 10^{15} – 10^{16} $см^{-3}$. Гипотеза о том, что ионы Cu^{2+} в этом случае ответственны за инфракрасные спектры, остается сомнительной еще и потому, что магнитные эксперименты не подтвердили существования этих ионов в ZnS, хотя спиновый резонанс позволяет обнаружить один примесной ион на 10^{10} атомов основной решетки [127]. Более того, в работе [128] показано, что различные условия приготовления и легирования сульфида цинка цинком, серой, марганцем, серебром, медью, свинцом не влияют на его инфракрасную люминесценцию. Поскольку по данным экспериментов V''_{Zn} всегда имеются в решетке ZnS [100–107], то постоянное присутствие полос излучения 1,5–1,7 мкм в спектре ZnS свидетельствует в пользу того, что они обусловлены вакансиями цинка.

С другой стороны, приняв для глубоких уровней V''_{Zn} такую же модель, как и для V_S (см. рис. 1.5), можно попытаться оценить величину $E_{изл}$ этого центра. Оболочки анионов, т.е. вакансия цинка, очевидно, более подвержены поляризации при приобретении или потере электрона, чем катионные оболочки – вакансия серы. Исходя из этого для V''_{Zn} следует ожидать не меньших стоксовых сдвигов, чем в случае F^+-центров, т.е. $E_{изл}-E_{терм} > 0,7$ зВ. Это определяет $E_{изл} = 0,8 \div 1,1$ эВ при экспериментально известной величине $E_{погл} = 2,7 \div 2,8$ эВ.

Дополнительные сведения дает работа [129]. Согласно этим данным, люминесценция ZnS в инфракрасной области может быть описана четырьмя группами полос: 800–1000 нм; 1270 нм; 1400–1600 нм; 2000 нм. Сравнение с диаграммой рис. 1.5 показывает, что, действительно, возможные излучательные переходы для элементарных вакансий серы и цинка в ZnS дают свечение в этих диапазонах инфракрасного спектра. При сопоставлении всех результатов по излучению V''_{Zn} мы отдаем предпочтение полосе фотолюминесценции 1,6 мкм.

Присутствие межузельного цинка в ZnS проявляется при исследовании его электропроводности [130–132, 95], процессов самодиффузии в слоях, термообработанных в парах цинка [132], термовысвечивания, термости-

мулированной проводимости [95] и т.п. Так, в работах [95, 131] было показано, что термообработка в парах цинка увеличивает проводимость ZnS примерно на три порядка по сравнению с образцами, прошедшими термообработку в вакууме. Энергия активации, полученная по низкотемпературному участку температурной зависимости электропроводности образцов, термообработанных в парах цинка, составляет 0,046–0,05 эВ. Если считать, что собственные акцепторы в ZnS могут быть полностью компенсированы, то концентрация ответственных за проводимость доноров $N_д$, рассчитанная из соотношения

$$n = N_c^{1/2}\ N_д^{1/2} \exp(-\epsilon/kT), \tag{1.7}$$

достигает 10^{17}–10^{18} см$^{-3}$. При этом принималось, что N_c – плотность состояний в зоне проводимости; n – концентрация электронов; $\sigma = en\mu = 5 \cdot 10^{-2}$ Ом · см$^{-1}$; $\epsilon = 0{,}09$ эВ; $\mu = 1 \div 10$ см^2 · В$^{-1}$ · с$^{-1}$. Полученная концентрация доноров в нелегированном ZnS может соответствовать только собственным точечным дефектам. Можно полагать, что донором, концентрация которого резко увеличивается с давлением пара цинка в газовой фазе, является однократно ионизованный межузельный цинк $Zn_i^{\cdot}$.

Для образцов, прогретых в вакууме, характерной величиной энергии активации низкотемпературных участков кривых $\sigma \sim (1/T)$ была 0,18–0,23 эВ [131]. Поскольку прогрев в вакууме уменьшает число свободных носителей заряда и увеличивает концентрацию компенсирующих атомных дефектов, он должен соответствовать случаю сильной компенсации. Согласно [133–134], в этом случае должно выполняться соотношение

$$n = N_c\ \frac{N_д - N_а}{2N_а}\ \exp(-\epsilon/kT). \tag{1.8}$$

Найденная отсюда степень компенсации равна 10^{-1}–10^{-3} при $\sigma = 3 \cdot 10^{8}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$, $\epsilon = 0{,}18$ эВ, $T = 300$ К, $\mu \approx 1 \div 10$ см^2/(В · с) и величине эффективной массы электрона в зоне проводимости 0,25 m, где m – масса свободного электрона. В этом случае глубина донора равна энергии активации и составит ~0,2 эВ. Это может соответствовать дважды ионизованному состоянию межузельного цинка.

Исследования проводимости образцов ZnS непосредственно в парах цинка (500–700° С), проведенные в работе [132], также свидетельствуют о присутствии в нем межузельного цинка. По этим данным получено выражение для коэффициента диффузии собственных доноров в ZnS:

$$D = 10^{-7} \exp\left(\frac{-0{,}75 \pm 0{,}15}{kT}\right), \tag{1.9}$$

где D выражено в см^2 · с$^{-1}$. Оно свидетельствует о том, что самодиффузия идет с участием имеющегося в решетке межузельного цинка, так как энергия активации ~0,75 эВ, а диффузия цинка в ZnS по вакансионному механизму осуществляется при $T \geqslant 1030$° С с энергией активации, существенно большей (~6,6 эВ) [135].

Исследования электропроводности ZnS дают полезную информацию и о глубоких донорах [131]. Так, если низкотемпературные участки кривых $\sigma \sim (1/T)$ определяются энергиями активации 0,05–0,2 эВ, то для

области высоких температур 600–700°C характерно значение энергии активации 1,6–1,7 эВ. Этот участок наблюдался и в работах [136–137]. Энергия активации 1,7 эВ близка к значению $\frac{1}{2} E_g^{терм}$ для ZnS. Поэтому она первоначально была приписана собственной проводимости сульфида цинка. Однако такое предположение требует нереально больших значений подвижности носителей заряда 10^3–10^5 $см^2/(В \cdot с)$. Один из возможных механизмов проводимости на этом участке допускает участие в электропроводности ZnS глубоких донорных уровней. Энергия ионизации донора 1,7 эВ хорошо согласуется с уровнем V_S^X (см. рис. 1.5). Концентрация этих дефектов в ZnS, термообработанном в вакууме, должна быть порядка 10^{12}–10^{14} $см^{-3}$ ($\sigma \approx 10^{-5} \div 10^{-7}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$; $T = 600°C$; $\mu = 1$ $см^2/(В \cdot с)$).

Исходя из всех этих данных можно заключить, что дефекты по Шотки и межузельный цинк проявляются совместно при исследовании электропроводности ZnS.

Очень многие экспериментальные результаты указывают на участие Zn_i в голубой самоактивированной люминесценции ZnS, например [112, 113, 138, 139]. Согласно [111, 140], интенсивность полосы люминесценции 466 нм (2,66 эВ) прямо зависит от количества избыточного цинка в ZnS. Она усиливается при введении цинка ионной имплантацией [140] и исчезает при удалении его термообработкой ZnS при T = 620°C в вакууме 10^{-8} торр [111]. Как известно [113], голубая люминесценция неактивированного сульфида цинка наблюдается только при низких температурах. Это свидетельствует об участиии в рекомбинации мелких уровней, термическая ионизация которых при 300 К гасит самоактивированную (СА) полосу. Модель СА-центра неактивированного ZnS, по-видимому, аналогична модели центров голубого свечения сульфида цинка, активированного элементами III В и VII В подгрупп таблицы Менделеева [1,139]. Согласно исследованиям [139], излучение на таких центрах обязано рекомбинации электронов, захваченных мелкими донорами, например $Ga_{Zn}^{\cdot}$ или $Cl_S^{\cdot}$, с дырками на А-центрах типа $\{V_{Zn}'' Ga_{Zn}^{\cdot}\}'$; $\{V_{Zn}'' Cl_S^{\cdot}\}'$. В случае неактивированного сульфида цинка СА-центр может включать межузельный цинк в качестве донора Zn_i и акцептор А-центр $\{V_{Zn}'' Zn_i^{\cdot}\}'$. В спектрах термовысвечивания при усилении голубой люминесценции возникает максимум при 110 К, соответствующий глубине ловушки 0,09 эВ. По данным работ [113], он обусловлен межузельным цинком. Термическая глубина уровней А-центров для неактивированного ZnS составляет 0,57 эВ (от E_v) [113], в то время как для легированного элементами III и VII групп сульфида цинка она составляет 0,64 эВ для центра $\{V_{Zn}'' Ga_{Zn}^{\cdot}\}'$ и 0,42 эВ для центра $\{V_{Zn}'' Cl_S^{\cdot}\}'$ [101].

Роль двукратно заряженного межузельного цинка в процессах люминесценции и поглощения из литературных данных пока не ясна. Присутствие в ZnS межузельной серы экспериментально обнаружено не было. Теоретические расчеты [141] энергии образования этих дефектов в ZnS показывают, что она существенно больше (~ 10 эВ) энергии образования дефектов Шотки (4–6 эВ) или френкелевских пар в катионной подрешетке (5–6 эВ). Поэтому межузельная сера S_i не типична для сульфида цинка. Антиструктурные дефекты образуются в ZnS главным образом под действием ионизирующих излучений [95]. По данным [142] при облучении электронами с энергией 1–5 мэВ число замещений в решетке ZnS сравнимо

с числом смещенных атомов. Связь этих дефектов с оптическими свойствами ZnS не исследована. Считается, что они являются центрами гашения люминесценции [95]. Для кристаллов, в которых точечные дефекты создаются в условиях равновесия термообработкой в парах компонентов, антиструктурные дефекты, по-видимому, не типичны.

Таким образом, основные типы простейших точечных дефектов ZnS, согласно литературным данным, не ограничиваются только дефектами вакансионного типа, но включают и френкелевские пары цинковой подрешетки.

Накопленный в настоящее время экспериментальный материал позволяет провести расчет равновесия точечных дефектов [79]. Этот метод при описании равновесия собственных и примесных дефектов в кристалле позволяет проверить отдельные экспериментальные факты сопоставлением конечной диаграммы с наблюдаемыми экспериментально свойствами материала. При достигнутом в настоящее время уровне термодинамический анализ, используемый в этой методике, рассчитан на получение не точных цифровых значений концентраций дефектов, а лишь общей картины равновесия при совокупном учете в ее построении большого числа факторов.

Попытки построить картину равновесия дефектов в ZnS и тем самым определить основные свойства этого кристалла в зависимости от условий получения предпринимались неоднократно [79, 80, 143]. Однако в этих работах учитывалась только вакансионная модель дефектообразования. На основе имеющихся в литературе в настоящее время данных мы рассчитали равновесие собственных точечных дефектов ZnS по схеме Шотки–Френкеля.

Принятую схему дефектообразования можно представить системой уравнений:

$$
\begin{array}{ll}
0 \rightleftarrows e' + h^{\cdot} + E_g, & K_i = np, \\
\mathrm{Zn_{Zn}} \rightleftarrows \mathrm{Zn}_i^{\times} + \mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}^{\times} + H_{\mathrm{F}}, & K_{\mathrm{F}} = [\mathrm{Zn}_i^{\times}]\,[V_{\mathrm{Zn}}^{\times}], \\
0 \rightleftarrows \mathrm{V_S^{\times}} + \mathrm{V_{Zn}^{\times}} + H_{\mathrm{S}}, & K_{\mathrm{S}} = [\mathrm{V_S^{\times}}]\,[\mathrm{V_{Zn}^{\times}}], \\
\mathrm{V'_{Zn}} \rightleftarrows \mathrm{V_{Zn}^{\times}} + e' + E_1, & K_1\,[\mathrm{V'_{Zn}}] = n\,[\mathrm{V_{Zn}^{\times}}], \\
\mathrm{V''_{Zn}} \rightleftarrows \mathrm{V'_{Zn}} + e' + E_2, & K_2\,[\mathrm{V''_{Zn}}] = n\,[\mathrm{V'_{Zn}}], \\
\mathrm{V_S^{\times}} \rightleftarrows \mathrm{V_S^{\cdot}} + e' + E_3, & K_3\,[\mathrm{V_S^{\times}}] = n\,[\mathrm{V_S^{\cdot}}], \\
\mathrm{V_S^{\cdot}} \rightleftarrows \mathrm{V_S^{\cdot\cdot}} + e' + E_4, & K_4\,[\mathrm{V_S^{\cdot}}] = n\,[\mathrm{V_S^{\cdot\cdot}}], \\
\mathrm{Zn}_i^{\times} \rightleftarrows \mathrm{Zn}_i^{\cdot} + e' + E_5, & K_5\,[\mathrm{Zn}_i^{\times}] = n\,[\mathrm{Zn}_i^{\cdot}], \\
\mathrm{Zn}_i^{\cdot} \rightleftarrows \mathrm{Zn}_i^{\cdot\cdot} + e' + E_6, & K_6\,[\mathrm{Zn}_i^{\cdot}] = n\,[\mathrm{Zn}_i^{\cdot\cdot}], \\
\mathrm{Zn_r} \rightleftarrows \mathrm{Zn_{Zn}} + \mathrm{V_S^{\times}} + E_7, & K_7\,P_{\mathrm{Zn}} = [\mathrm{V_S^{\times}}], \\
\multicolumn{2}{l}{2\,[\mathrm{V_S^{\cdot\cdot}}] + [\mathrm{V_S^{\cdot}}] + 2\,[\mathrm{Zn}_i^{\cdot\cdot}] + [\mathrm{Zn}_i^{\cdot}] + p = 2\,[\mathrm{V''_{Zn}}] + [\mathrm{V'_{Zn}}] + n.}
\end{array}
\qquad (1.10)
$$

Расчет был проведен нами на ЭВМ. Использовалась методика расчета [79–80], конкретизированная в работах [143, 144]. Термохимические данные для сульфида цинка взяты из работ [9,141, 145–147]. Величина $H_{\mathrm{S}} \approx 5{,}1$ эВ вычислена из энергии атомизации [79] с учетом вклада ионной связи в ZnS с дефектами упаковки [143]. Значение $H_{\mathrm{F}} \approx 5{,}3$ эВ определено по известному из [141] соотношению $H_{\mathrm{S}}/H_{\mathrm{F}}$, поэтому варьирование вели-

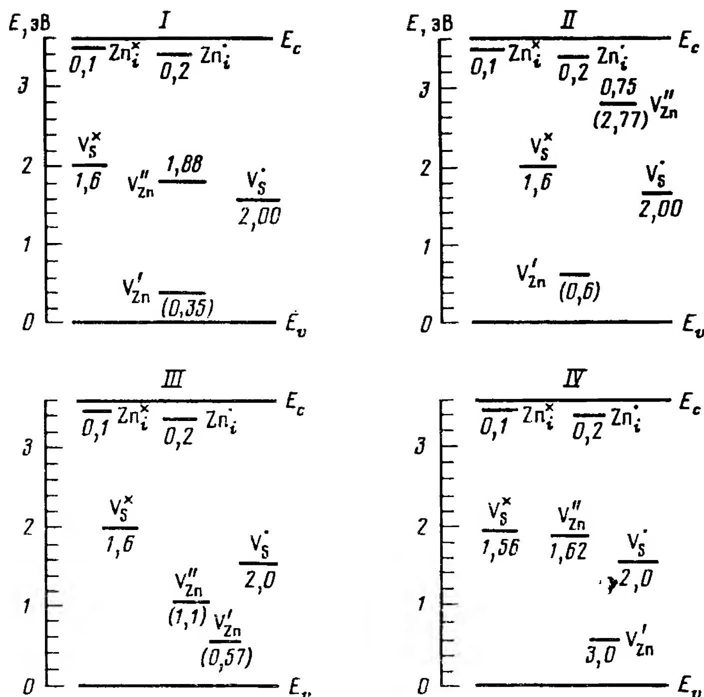


Рис. 1.6. Варианты энергетических диаграмм уровней собственных точечных дефектов сульфида цинка

чины H_S не меняет общую картину равновесия, а только смещает диаграмму по шкале концентраций.

Равновесие дефектов было рассчитано для ряда моделей с целью уточнения оптимального варианта диаграммы. На рис. 1.6 приведены (по литературным данным) положения энергетических уровней (термических) собственных точечных дефектов сульфида цинка для нескольких моделей, лучше других согласующихся с результатами эксперимента. Термическая ширина запрещенной зоны при 77 К взята равной 3,52 эВ; цифрами указаны термические глубины уровней (в эВ) от E_c, в скобках – от E_v. Во всех четырех вариантах принято, что уровни вакансий серы глубокие. Энергия ионизации других дефектов, в частности вакансий цинка, сильно влияющих на конечное равновесие, менялась от варианта к варианту. Высокотемпературное равновесие рассчитано в различных вариантах для температуры 1150°С, которая соответствует режимам термообработки в парах компонентов и условиям роста кристаллов из газовой фазы. Пример расчета высокотемпературного равновесия собственных точечных дефектов дан на рис. 1.7. Анализ равновесия проводили в основном по низкотемпературным диаграммам, поскольку они ближе к условиям эксплуатации кристаллов. Низкотемпературные диаграммы получены как результат закалки высокотемпературных равновесий до 0 К [79–80]. На рис. 1.8 приведены низкотемпературные диаграммы для I–III вариантов,

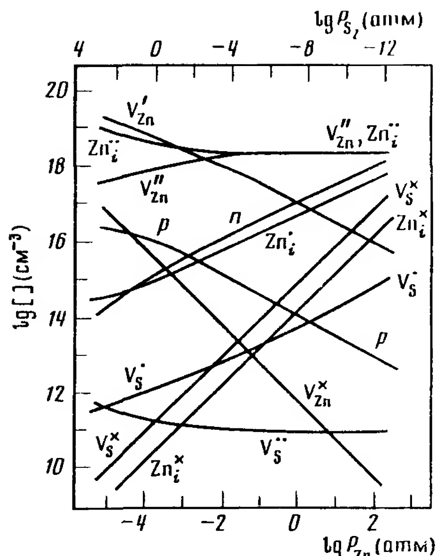


Рис. 1.7. Пример диаграммы высокотемпературного (1150° С) равновесия собственных дефектов для IV варианта

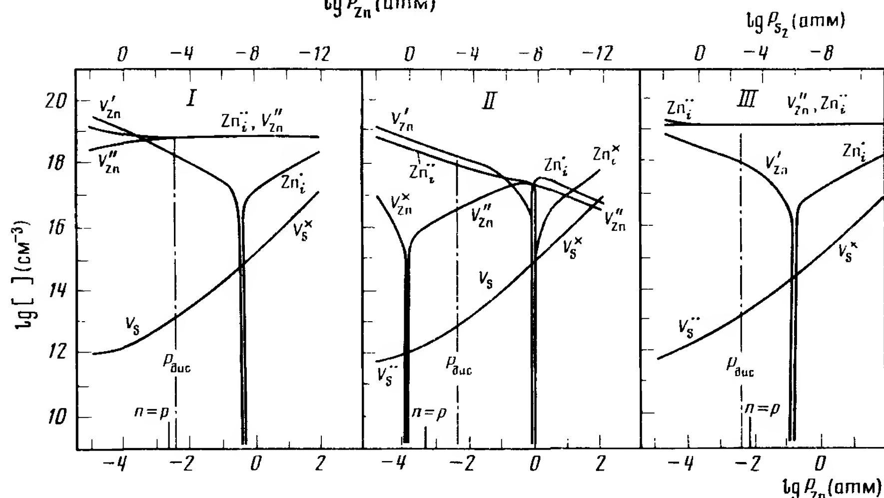


Рис. 1.8. Диаграммы равновесия (закалка от 1150° С) собственных точечных дефектов для I–III вариантов

а на рис. 1.9 для IV варианта. Для всех полученных диаграмм характерно то, что преобладающим типом дефектов в ZnS наряду с заряженными вакансиями цинка оказывается цинк межузельный, а концентрация серных вакансий значительно меньше. Это принципиально отличает наши диаграммы от имевшихся ранее диаграмм и объясняется тем, что по схеме Шоттки—Френкеля отрицательные заряды вакансий цинка V''_{Zn} и V'_{Zn} компенсируются преимущественно дефектами с малой энергией ионизации $Zn^{\cdot}_i$ и $Zn^{\cdot\cdot}_i$, а образование положительно заряженных вакансий серы $V^{\cdot}_S$ и $V^{\cdot\cdot}_S$ с энергиями ионизации 1,6–2,0 эВ энергетически менее выгодно.

При изменении положения уровней вакансий цинка вид равновесной диаграммы изменяется: изменяется совокупность дефектов, преобладающий тип дефектов и их зарядовое состояние.

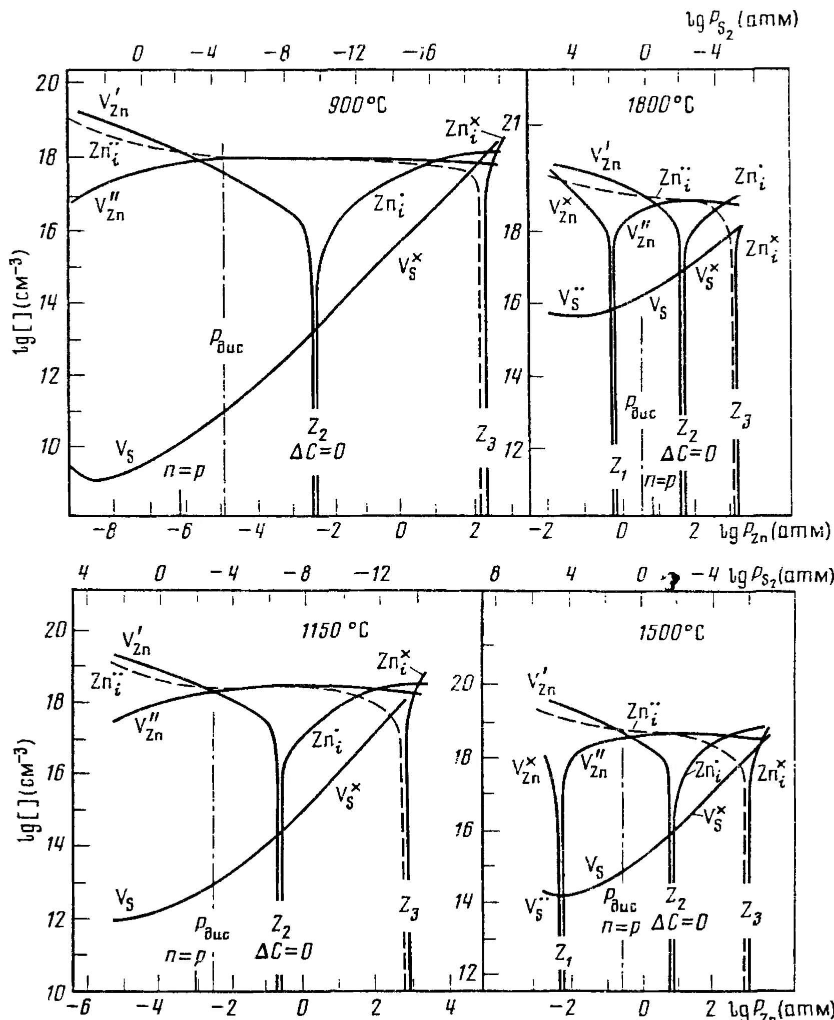


Рис. 1.9. Диаграммы равновесия (закалка от 900, 1150, 1500 и 1800° С) собственных точечных дефектов в сульфиде цинка для IV варианта

Условия, при которых возможен переход от *n*- к *p*-типу проводимости, позволяют сопоставить полученные диаграммы со свойствами реальных кристаллов ZnS. Согласно результатам [105], *p*-тип проводимости нелегированного ZnS может быть получен в парах серы при $P_{S_2} \geqslant 0{,}5 \div 1$ атм (1423 К). Собственными точечными дефектами, которые дают акцепторные центры со сравнительно малой глубиной уровней в запрещенной зоне (см. рис. 1.6), являются V'_{Zn}. Преобладание акцепторов для I–IV вариантов диаграмм отмечается при разных давлениях P_{S_2}. Наилучшее соответствие с экспериментом имеется для IV варианта. Следует отметить, однако, что I вариант очень близок IV варианту, но использование в последнем

данных [107] для глубины уровня V'_{Zn} дает все же лучшее соответствие с экспериментом.

Для IV диаграммы изучено влияние глубины уровня Zn_i. Принимая ее равной ~0,1 эВ для $Zn_i^x \rightleftarrows Zn_i^{\cdot}$ [113, 110, 131, 95], можно выбрать глубину второго уровня $Zn_i^{\cdot} \rightleftarrows Zn_i^{\cdot\cdot}$ равной 0,2 или 0,36 эВ. Однако предположение о бо́льшей глубине уровня $Zn_i^{\cdot\cdot}$ хуже согласуется с экспериментом. Кроме того, сравнение первого, второго и третьего ионизационных потенциалов атома цинка также заставляет нас отдать предпочтение $E_{Zn_i^{\cdot\cdot}} \approx 0{,}2$ эВ. Примерно такое же значение глубины уровня $Zn_i^{\cdot} \rightleftarrows Zn_i^{\cdot\cdot}$ дают и исследования проводимости сульфида цинка [130–132].

Таким образом, экспериментальные данные позволяют однозначно выбрать в качестве оптимального варианта диаграммы IV вариант (см. рис. 1.9). Выбор этого варианта подтверждается и при анализе электрофизических свойств ZnS.

Рассмотрим соответствие IV диаграммы некоторым свойствам ZnS. Для сульфида цинка, прогретого в парах цинка, типична голубая самоактивированная люминесценция, обязанная А-центрам $\{V''_{Zn} \cdot Zn_i^{\cdot}\}'$.

Согласно рис. 1.9, IV диаграмма предполагает в этих условиях образование таких ассоциатов. В парах серы концентрация двукратно заряженных вакансий цинка, согласно диаграммы, уменьшается, и поэтому бо́льшую роль в люминесценции сульфида цинка, обогащенного серой (ZnS · S), должны играть акцепторные уровни V'_{Zn}. Участие глубоких уровней неассоциированных дефектов V'_{Zn} вероятно в видимой люминесценции (см. рис. 1.5).

При образовании ассоциатов из V''_{Zn}-, V'_{Zn}- и $Zn_i^{\cdot\cdot}$- дефектов, преобладающих в широком диапазоне давлений паров серы и в нейтральной атмосфере, можно ожидать либо полного удаления локальных энергетических уровней собственных дефектов из запрещенной зоны [79], либо существенного приближения их к краям зон с участием таких ассоциатов в красном свечении ZnS. Два типа неассоциированных межузельных атомов $Zn_i^{\cdot}$ и $Zn_i^{\cdot\cdot}$, которые могут играть роль ловушек электронов, по-видимому, проявляются в термовысвечивании. Так, согласно [148, 149], в термовысвечивании зеленой (510 нм) полосы преобладает максимум при 155 К, соответствующий основным уровням запасания светосуммы в необработанном в парах компонентов ZnS. Этот пик сохраняется и даже несколько возрастает по интенсивности в случае обработки кристаллов в парах серы. Термообработка в парах цинка резко усиливает низкотемпературный максимум термовысвечивания (110–125 К) [116, 148], слабо намечающийся и в исходных препаратах. Появление максимумов при 110 и 155 К связывается [148] с присутствием в ZnS межузельного цинка, поскольку высокотемпературный пик при 155 К можно сопоставить с $Zn_i^{\cdot\cdot}$-ловушкой, а $Zn_i^{\cdot}$ возникает только при избытке цинка в объеме кристалла или в специфических условиях на поверхности ZnS.

Значительная концентрация межузельного цинка в ZnS с энергиями ионизации 0,1–0,2 эВ позволяет считать, что он будет играть основную роль в электропроводности как мелкий донор. Положение уровня Ферми согласно низкотемпературной IV диаграмме должно определяться уровнями преобладающих дефектов. Согласно этим представлениям, ZnS, обогащенный цинком, должен иметь *n*-тип проводимости. Точка *p*–*n*-равно-

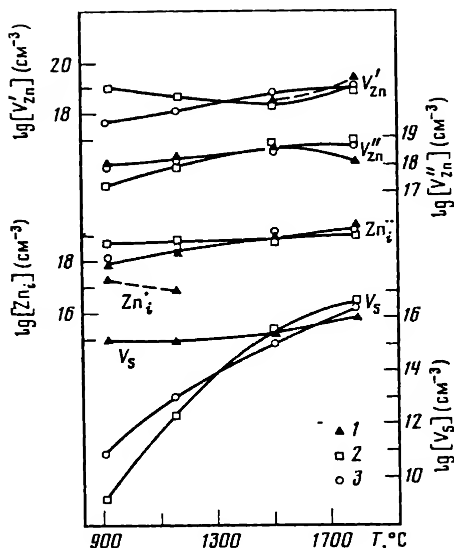
весия на диаграмме лежит в области давлений паров серы порядка 10^{-1} 10^{-2} атм, т.е. p-тип проводимости ZnS может быть получен путем отжига кристаллов в парах серы при $P_{S_2} > 10^{-1}$ атм. При этом если n-тип проводимости чистого сульфида цинка может быть связан с ионизацией мелких доноров $Zn_i^{\cdot}$, то p-тип определяется акцепторами V'_{Zn} со сравнительно глубокими уровнями, поэтому величина дырочной проводимости ZnS при реальных давлениях паров серы мала. В области давлений, близких к $P_{дис}$, сульфид цинка по электрическим свойствам должен быть почти изолятором.

Отклонение от стехиометрии сульфида цинка в области больших давлений серы достигается в результате образования твердых растворов вычитания (V'_{Zn}), а при избыточных давлениях паров цинка – твердых растворов внедрения ($Zn_i^{\cdot\cdot}$ и $Zn_i^{\cdot}$). Величина отклонения от стехиометрии, полученная по диаграмме, находится в разумном соответствии с представлениями об области гомогенности в соединениях A^2B^6. В частности, в работе [150] количество избыточной над стехиометрическим составом серы в ZnS оценивалось как $8,7 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, а цинка – на порядок меньше.

Для оценки изменения концентрации дефектов в ZnS с давлением паров компонентов мы использовали также изменения плотности монокристаллов после термообработки в парах серы [151]. Согласно фазовым равновесиям ZnS–ZnO–ZnSO$_4$, рассмотренным в разд. 1.4, в результате равновесного отжига ZnS в парах серы при $P_{S_2} = 5 \div 10$ атм и 1423 К содержание растворенного кислорода в нем может быть уменьшено до 10^{18} см$^{-3}$. В этом случае влияние кислорода на плотность ZnS пренебрежимо мало (см. разд. 3.8), и наблюдаемое экспериментально уменьшение плотности [151] в диапазоне давлений $P_{S_2} = 5 \div 14$ атм (см. далее рис. 1.18, кривая *2*) обязано исключительно увеличению в нем концентрации вакансий. В этих условиях преобладают вакансии цинка V'_{Zn}. Изменение плотности $\Delta\rho = 4 \cdot 10^{-4}$ г/см^3 в диапазоне давлений 5–14 атм соответствует изменению концентрации вакансий цинка $\Delta[V_{Zn}] = \Delta\rho N/A \approx 4 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, где N и A – число Авогадро и атомная масса цинка. Приблизительно такое же значение $\Delta\rho$ дает IV диаграмма.

Результаты расчета температурной зависимости равновесия собственных точечных дефектов для оптимального IV варианта диаграммы приведены на рис. 1.9. В качестве примера показаны диаграммы, характеризующие изменение общей картины дефектообразования в ZnS в интервале от 900 до 1800° С. На диаграммах отмечены характерные точки, соответствующие давлению диссоциации ($P_{дис}$), стехиометрическому составу ($\Delta C = 0$), равенству концентрации электронов и дырок ($n = p$) и изменению типа дефектов (Z_1, Z_2, Z_3). Для сульфида цинка на большинстве диаграмм в интервале давлений от $P_{S_2} = 100$ атм до $P_{Zn} = 100$ атм отмечается одна точка изменения типа дефектов Z_2. С повышением температуры расчета равновесия она смещается в сторону бо́льших давлений цинка. При избытке цинка наблюдается вторая точка изменения типа дефектов Z_3. Если температура роста кристалла выше 1500° С и давление паров серы больше 1000 атм, возможно появление еще одной точки изменения типа дефектов Z_1. Такие условия получения ZnS · S p-типа могут быть реализованы только при термообработке в активированных парах серы [107].

Температурные зависимости концентраций различных типов дефектов



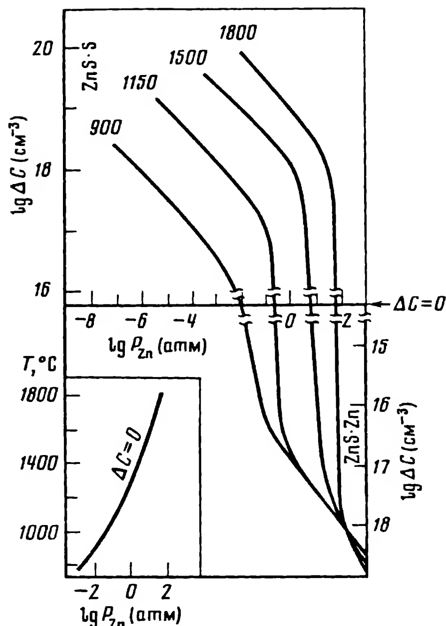


Рис. 1.10. Температурные зависимости концентраций различных типов дефектов при давлениях паров цинка 1 атм (*1*), серы 1 атм (*2*) и давлении диссоциации (*3*)

Рис. 1.11. Отклонение от стехиометрии ΔC сульфида цинка в зависимости от давления паров цинка при разных температурах (цифры у кривых в °С); на врезке – зависимость точки стехиометрии $\Delta C = 0$ от температуры и давления паров цинка

приведены на рис. 1.10. Как видно из рисунка, концентрации вакансий серы, хотя и возрастают с температурой на шесть порядков, однако не превышают 10^{15}–10^{16} см$^{-3}$, т.е. преобладают вакансии цинка. Концентрация их приближается к 10^{20} см$^{-3}$ вблизи температуры плавления ZnS и может быть понижена примерно на 3 порядка при 900°С в парах серы, цинка или при $P_{дис}$.

Концентрация доноров $Zn_i^{\times}$ и $Zn_i^{\cdot}$ резко уменьшается с ростом температуры при постоянном давлении паров цинка, в частности равном 1 атм (см. рис. 1.9). В условиях максимального избытка цинка донорные центры преобладают над V''_{Zn} при низких температурах, например 900°С, но с повышением температуры количественно начинают уступать им. Область давлений паров цинка, в пределах которой может быть получен ZnS *n*-типа, резко изменяется с температурой. Так, при 900°С она соответствует интервалу давлений паров цинка от 10^{-2} до $\sim 10^{2}$ атм, при температуре 1150°С сокращается вдвое, а вблизи температуры плавления ZnS исчезает.

Одним из важнейших типов дефектов в ZnS (см. рис. 1.9; 1.10) являются акцепторы V'_{Zn}, концентрация которых при 1800°С и P_{S_2} = 1 атм приближается к 10^{20} см$^{-3}$. При этом концентрация V'_{Zn} в ZnS лишь немногим превышает концентрацию $Zn_i^{\cdot\cdot}$, что может повлиять на количество комплексов, образующихся из этих заряженных дефектов. Несложно показать, что концентрация акцепторных центров типа V'_{Zn}, не связанных с $Zn_i^{\cdot\cdot}$,

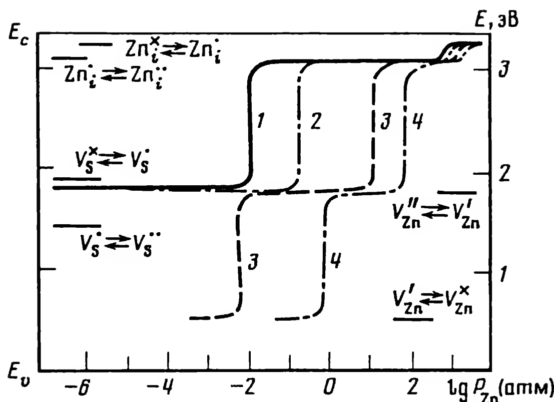


Рис. 1.12. Изменение положения уровня Ферми, рассчитанного при 300 К по диаграммам рис. 1.9, в зависимости от давления паров цинка при температурах 900 (*1*), 1150 (*2*), 1500 (*3*) и 1800°С (*4*)

примерно на полпорядка меньше их общей концентрации. Из этого следует, что получение ZnS *p*-типа вполне реально. Точка $n = p$, судя по диаграммам высокотемпературного равновесия, расположена в области, близкой к $P_{дис}$. Это согласуется с известными литературными данными [105].

Зависимость величины отклонения ZnS от стехиометрии (ΔC), от температуры и давления паров Zn показана на рис. 1.11, из которого следует, что в условиях роста при 900°С точка стехиометрии ($\Delta C = 0$) достигается при небольшом избыточном давлении цинка или вблизи $P_{дис}$. При повышении температуры выше 1500°С требуются значительные давления паров цинка для получения ZnS стехиометрического состава. Для реальных условий роста в нейтральной атмосфере и $T > 1000$°С типично отклонение от стехиометрии в сторону избытка серы. Оно достигается из-за большой концентрации V'_{Zn}. Область гомогенности соединения, которая может быть построена по этим данным, будет смещена в сторону избытка серы. Стехиометрический состав достигается только с понижением температуры при избыточном давлении паров цинка. Поэтому низкотемпературный рост ZnS, по-видимому, наиболее благоприятен для получения кристаллов стехиометрического состава. Величина отклонения от стехиометрии в сторону избытка серы для ZnS достигает 10^{20} см$^{-3}$ при $P_{S_2} = 100$ атм и не превышает 10^{18} см$^{-3}$ в сторону избытка цинка при $P_{Zn} = 100$ атм.

Сульфид цинка, полученный в диапазоне давлений паров компонентов от Z_2 до Z_1 (см. рис. 1.9), следует отнести к высокоомному материалу, если в этой области сравнительно мала концентрация акцепторов V'_{Zn}. Область высокоомного ZnS сужается с повышением температуры.

Для высокоомной области характерна большая концентрация акцепторов V''_{Zn}. Они дают глубокие уровни вблизи середины запрещенной зоны ZnS. Являясь дополнительными каналами рекомбинации, такие центры отрицательно влияют на квантовый выход люминесценции в условиях генерации [152]. Уменьшению концентрации глубоких центров, среди которых в ZnS преобладают V''_{Zn}, способствует в основном уменьшение температуры и в меньшей степени увеличение давления паров серы (см. рис. 1.9; 1.10).

На рис. 1.12 представлено изменение положения уровня Ферми в сульфиде цинка, полученном при разных давлениях паров компонентов и температурах. Оценка положения уровня Ферми сделана по соотношениям концентраций одного и того же типа дефектов в разных зарядовых состояниях. Уровень Ферми в условиях получения высокоомного ZnS практически закреплен вблизи середины запрещенной зоны на V''_{Zn}, а для ZnS *p*-типа – на V'_{Zn}. Изменение положения уровня Ферми при переходе через область от Z_2 к Z_1 (см. рис. 1.9) приводит к изменению зарядового состояния вакансий серы: V_S^x переходят в $V_S^{\cdot}$ и далее в $V_S^{\cdot\cdot}$. Двукратно заряженные вакансии серы становятся единственным типом этих дефектов при предельно высоких давлениях паров серы. Этот тип вакансий серы был обнаружен экспериментально в условиях активированного отжига в парах серы [107]. Отсутствие сигнала ЭПР F^+-центров в невозбужденных кристаллах сульфида цинка [84], обработанных в парах цинка и вакууме, согласуется с фактом существования в этих условиях вакансий серы в виде нейтральных дефектов V_S^x (см. рис. 1.9).

1.4. КИСЛОРОД В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Сульфид цинка всегда содержит кислород. Загрязняющее воздействие атмосферы, способность сульфида цинка к окислению, а также необходимость компенсации искажений, вносимых собственными дефектами структуры и примесями, способствуют неконтролируемому вхождению кислорода в решетку ZnS. Основными формами присутствия кислорода в сульфиде цинка (не легированном иновалентными примесями) считаются: твердый раствор ZnS · O и выделения ZnO · S. Влиянием скоплений кислорода вблизи дислокаций на растворимость этой примеси в ZnS можно пренебречь, так как при плотности дислокаций 10^5 см$^{-2}$ их вклад в общее содержание кислорода $\sim 10^{-6}$ мол.% [153]. На дефектах упаковки скопления кислорода фактически являются составной частью неоднородной матрицы с повышенным содержанием этой примеси в отдельных слоях. Как мы покажем ниже, стабильность и тип твердого раствора кислорода в ZnS органически связаны с дефектами, возникающими при отклонении состава соединения от стехиометрии.

Согласно данным [154–156], при растворении кислорода в ZnS образуется твердый раствор замещения. Растворимость ZnO в ZnS среди ограниченных твердых растворов анионного замещения между соединениями A^2B^6 (табл. 1.4) характеризуется средней величиной 1–2 мол.%. Для других систем, например ZnS и ZnSe в теллуриде цинка (и ZnTe в ZnS, ZnSe), взаимная растворимость несколько выше и достигает 5–27 мол.% по разным источникам (табл. 1.4). Существенно меньшая величина взаимной растворимости отмечается между ZnTe и ZnO. Для халькогенидов и окислов кадмия вопрос этот недостаточно изучен. Растворение ZnO в ZnS приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки $ZnS \cdot O_S$, так как эффективный радиус кислорода меньше, чем серы. Рентгеноструктурный анализ в связи с этим считался методом, позволяющим определять количество растворенного в ZnS кислорода по уменьшению параметров решетки. Приведем наши данные по определению концентрации растворенного кислорода в ZnS методом рентгеноструктурного

Таблица 1.4. **Взаимная растворимость соединений A^2B^6 с образованием твердых растворов на основе замещения анионов [11, 158–171]**

Матрица-растворитель	Растворенная примесь – концентрация, мол.%		
ZnO	ZnS – 0,3	ZnSe – ?	ZnTe – нр
2*H*ZnS	ZnO – 1,2 (1300 K)	ZnSe – нг	ZnTe – 20,0 – 8,0
3*C*ZnS	ZnO – 0,8 (1300 K)	ZnSe – нг	ZnTe – 10,0
ZnSe	ZnO – 2,0 (1770 K)	ZnS – нг	ZnTe – нг
ZnTe	ZnO – 10^{-3} (~$T_{пл}$)	ZnS – 27,0 – 5,0	ZnSe – 5,0
CdO	CdS – нр	CdSe – нр	CdTe – нр
CdS	CdO – ?	CdSe – нг	CdTe – нг
CdSe	CdO – ?	CdS – нг	CdTe – нг
CdTe	CdO – ?	CdS – нг	CdSe – нг

Примечание. Две цифры – данные разных источников; нр – нерастворимая примесь; нг – неограниченная растворимость примеси; вопросительный знак – отсутствие данных.

анализа. Эти данные позволили уточнить размеры и форму элементарных ячеек 2*H*ZnS и 3*C*ZnS, а также критически оценить возможности и недостатки рентгеноструктурных исследований присутствия кислорода в сульфиде цинка.

Для определения содержания растворенного кислорода в твердом растворе ZnS · O мы использовали дебаевскую модифицированную методику, описанную в работе [157]. Она позволяла с достаточной точностью определять параметры решетки в несовершенных сильнолегированных кислородом порошках ZnS с учетом дефектов упаковки. Точность определения параметров в зависимости от содержания кислорода изменялась в пределах 10^{-6}–10^{-4} нм. Исследования проводились на препаратах, легированных кислородом при 700–1250°С с избытком цинка. Согласно результатам нашего расчета (см. рис. 1.9), концентрация преобладающего типа дефектов Zn_i в таких препаратах не более 10^{18} см$^{-3}$, поэтому вносимая ими погрешность в определение параметров не будет превышать $5 \cdot 10^{-6}$ нм [172]. Кроме межузельного цинка, увеличивающего параметр ZnS, в таких препаратах велика концентрация уменьшающих параметры решетки вакансий V_{Zn} (см. рис. 1.9). В целом влиянием собственных точечных дефектов можно пренебречь.

Для определения (по закону Вегарда) концентрации растворенного кислорода [ZnO] (в мол.%) использовались зависимости для вюрцита:

$$a = 3{,}8260 - 0{,}5770 \cdot 10^{-2}\ [\mathrm{ZnO}],$$
$$c = 6{,}2615 - 1{,}0565 \cdot 10^{-2}\ [\mathrm{ZnO}] \qquad (1.11)$$

и для сфалерита:

$$a = 5{,}4092 - 0{,}8584 \cdot 10^{-2}\ [\mathrm{ZnO}], \qquad (1.12)$$

где для ZnO параметр условной кубической ячейки $a_к$ = 4,5508 Å рассчитан

по теории плотнейших шаровых упаковок:

$$a_{\text{к}} = (c_{ZnO}\sqrt{3}/2 + a_{ZnO}\sqrt{2})/2. \qquad (1.13)$$

Значения параметров решетки окиси цинка a_{ZnO} = 3,2490 Å и c_{ZnO} = = 5,2050 Å (c/a = 1,60203) взяты из литературных источников, достаточно хорошо согласующихся между собой. Максимальная погрешность определения концентрации кислорода не превышала 0,05 мол.% при уровнях легирования порядка 1 мол.%.

Величины параметров решетки сульфида цинка, имеющиеся в литературе, значительно различаются между собой [154–156]. Поэтому параметры решетки для "бескислородного" сульфида цинка были выбраны на основе анализа литературных данных и проведенных нами исследований параметров ячейки монокристаллов и порошков ZnS, полученных разными методами или термообработанных в парах компонентов. Принятые нами зависимости (1.11) и (1.12) параметров решетки вюрцита и сфалерита от концентрации растворенного кислорода сравниваются с литературными данными на рис. 1.13 и 1.14.

Корректность сделанного нами выбора величин a и c вюрцита подтверждается тем, что концентрации растворенного кислорода, получаемые для конкретных образцов по кривым *1* и *2* рис. 1.13, совпадают.

Как оказалось, решетки сфалерита и вюрцита принципиально по-разному реагируют на изменение концентрации кислорода. Для вюрцита легирование кислородом при термообработке в парах цинка приводит к уменьшению дефектов упаковки, которые в вюрците соответствуют 3*C*-последовательности. Это объясняется тем, что кислород способствует перестройке структуры 3*C* в 2*H*. Судя по дебаеграммам, структура таких образцов 2*H*ZnS и относительная интенсивность всех колец соответствуют вюрциту без каких либо аномалий [173]. Термообработка порошков 2*H*ZnS в парах серы с целью уменьшения содержания растворенного кислорода в них, наоборот, приводит к возникновению дефектов упаковки с характерным размытием рефлексов $h - k \neq 3n$. Кроме того, как будет показано в гл. 4, в этих условиях возможны оксидные выделения.

Для сфалерита растворение кислорода, даже при термообработке в парах цинка, облегчает возникновение двухслойной последовательности, т.е. дефектов упаковки. Последнее объясняется деформирующим действием кислорода в узлах решетки ZnS на структуру, в частности увеличением для 3*C*ZnS · O отношения $2d_{111}/d_{110}$ с легированием кислородом, в то время как для 2*H*ZnS оно уменьшается. В результате введение растворенного кислорода в сфалерит сопровождается увеличением степени дефектности структуры, увеличением концентрации дефектов упаковки. Если уменьшать концентрацию растворенного кислорода в сфалерите термообработкой в парах серы, то количество дефектов упаковки, судя по рентгенограммам, уменьшается, тем не менее обнаруживается с давлением паров серы уширение всех колец и особенно при больших брэгговских углах [173]. Исследования в растровом электронном микроскопе показывают, что в образцах ZnS · O, прогретых в парах серы, возникают оксидные выделения (см. далее разд. 4.5).

Рассмотренные процессы не безразличны для изучения межплоскостных расстояний таких образцов, поскольку дефекты упаковки в сфалерите

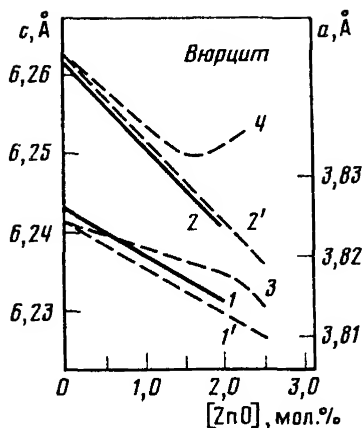


Рис. 1.13

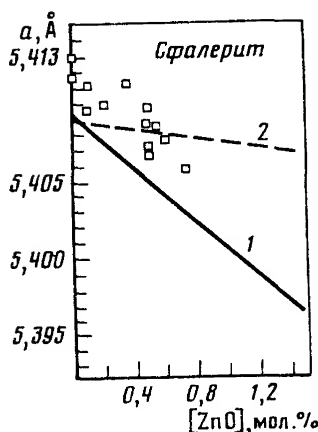


Рис. 1.14

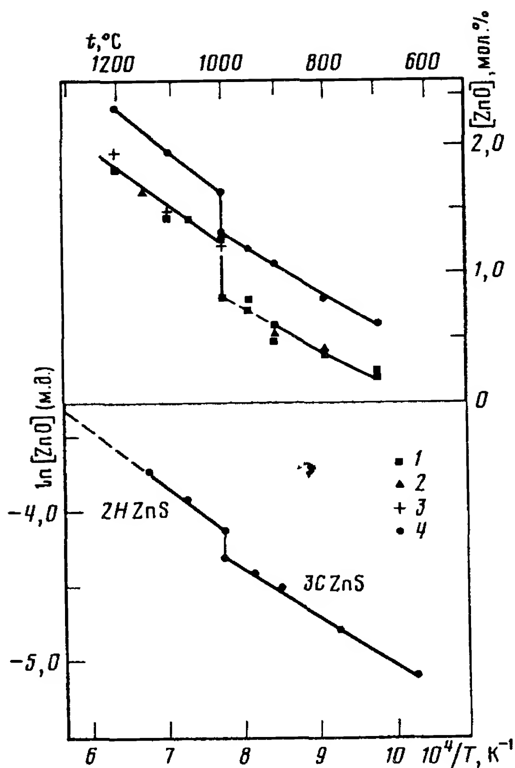


Рис. 1.15

Рис. 1.13. Зависимости параметров решетки вюрцита *a* (*1, 1'* и *3*) и *c* (*2, 2'* и *4*) от концентрации растворенного кислорода

1, 2 соответствуют уравнениям (1.11); *1', 2'* – зависимости по Вегарду из [156]; *3, 4* – получены в [156] по данным химического анализа

Рис. 1.14. Зависимость параметра решетки сфалерита от концентрации растворенного кислорода

1 соответствует уравнению (1.12); *2* – зависимость из [174]; экспериментальные точки получены нами для порошков сфалерита, концентрация кислорода в которых определялась активационным анализом

Рис. 1.15. Температурная зависимость растворимости кислорода в сульфиде цинка

1 – данные авторов; *2* – из работы [154]; *3* – из [156]; *4* – из [174]; ln [ZnO] характеризует концентрацию в мольных долях

существенно завышают, а для вюрцита занижают их параметры. Для определения содержания растворенного кислорода в ZnS по изменению межплоскостных расстояний необходимо, таким образом, получать образцы ZnS · O без дефектов упаковки. Это выполняется при легировании кислородом вюрцита в парах цинка во всем диапазоне концентраций растворен-

ного кислорода. Сфалерит в ряде случаев также удается активировать кислородом путем термообработки в парах цинка или снятия дефектов упаковки пластической деформацией. В сфалерите дефекты упаковки заметно увеличивают параметры. Этим объясняется завышенный параметр *a* порошков сфалерита по сравнению с параметром наиболее совершенного монокристалла, принятым за опорную точку при построении прямой *1* рис. 1.14. По нашим экспериментальным данным, влияние дефектов упаковки на параметр *a* сфалерита сравнимо по величине с противоположным воздействием растворенного кислорода. В результате по сравнению с идеальным сфалеритом параметр ZnS · O почти не меняется при легировании кислородом в присутствии дефектов упаковки.

Учитывая разницу в расстоянии между слоями плотнейшей упаковки вюрцита и сфалерита – 3,1307 и 3,1229 Å соответственно, можно заключить, что увеличение параметра *a* достигает $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Å на 1% дефектов упаковки. Для реальных кристаллов мы наблюдаем в 2–3 раза бо́льшие изменения, возрастающие с легированием.

В ряде случаев, если известна концентрация дефектов упаковки и способ приготовления образца, можно внести поправку в измеренную величину *a*. Это позволяет оценить изменение этого параметра только под влиянием растворенного кислорода. На рис. 1.15 приведены результаты наших рентгеноструктурных (и отчасти оптических) исследований для растворимости кислорода в сульфиде цинка в зависимости от температуры. Данные этих исследований соответствуют препаратам, полученным термообработкой порошков марки "для люминофоров" в парах цинка. Содержание растворенного кислорода определялось по изменению параметра *a* по градуировочным прямым рис. 1.13, 1.14, соответствующих соотношениям (1.11) и (1.12). С целью сравнения результатов рентгеноструктурного и химического анализов на рис. 1.15 дана зависимость $\ln[\mathrm{ZnO}]-1/T$, по данным [174], полученным химическим фазовым анализом. Химический анализ дает завышенные результаты растворимости, по-видимому, за счет оксидных микровыделений.

В связи с возможностью образования в ZnS сегрегатов кислорода и выделений фазы ZnO рассмотрим влияние этих несовершенств на реальные параметры кристаллов. Сегрегаты и выделения увеличивают параметр решетки. При этом для сфалерита влияние их на параметр решетки аналогично влиянию дефектов упаковки [175]. В решетке вюрцита дефекты упаковки уменьшают, а выделения увеличивают оба параметра решетки. Искажения решетки обычно не более $1 \cdot 10^{-2}$ Å для сфалерита и $4 \cdot 10^{-2}$ Å для вюрцита. При этом максимальные увеличения параметров сфалерита мы наблюдали при образовании крупных сегрегатов кислорода в стадии предвыделения (см. рис. 5.1, *в*). Формирование выделений оксида как фазы дает меньшие искажения параметров как 3*C*ZnS, так и 2*H*ZnS. Величина отношения $2d_{111}/d_{110}$ в присутствии выделений и дефектов упаковки в сфалерите возрастает обычно в пределах от 1,634 до 1,636. Для структуры вюрцита при образовании плоских выделений наблюдалось дальнейшее искажение решетки и увеличение *c*/*a* до 1,637–1,638.

Для выявления выделений ZnO · S контролировалось общее содержание кислорода в образцах методом химического [177] и активационного [176] анализов.

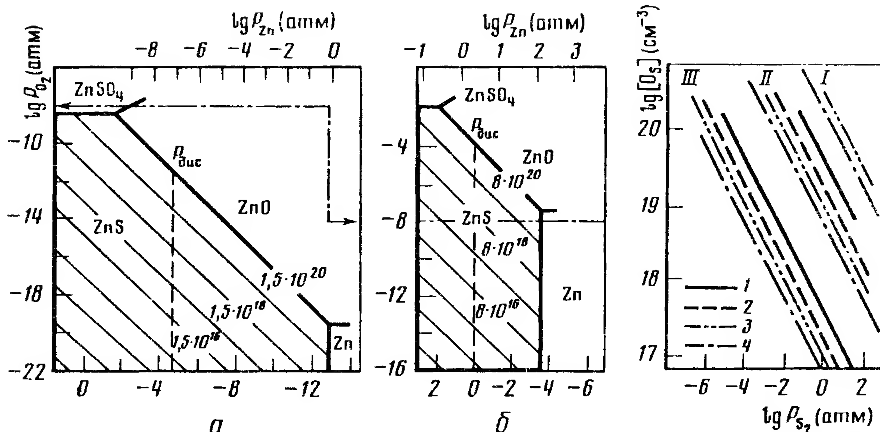


Рис. 1.16. Примеры диаграмм фазового равновесия в системе ZnS–ZnO–$ZnSO_4$ при 900 (*а*) и 1700°С (*б*) (штриховой линией указан уровень очистки газов от кислорода)

Рис. 1.17. Зависимость растворимости кислорода в сульфиде цинка от состава газовой фазы, построенная для P_{O_2}, равного 10^{-5} (*I*), 10^{-8} (*II*) и 10^{-1}[illegible] атм (*III*), при разных температурах

1 – 1173; *2* – 1423; *3* – 1573; *4* – 2000 К

Результаты анализов показывают, что кислород, действительно, присутствует во всех образцах ZnS. В монокристаллах, выращенных из расплава, его концентрация составляет обычно 0,1–0,5 мол.% (иногда 1–2 мол.%), в гидротермальных сфалеритах 0,2–0,3 мол.% (до 0,7 мол.%). При этом содержание кислорода зависит от условий получения ZnS. Так. в порошках, обработанных в парах цинка при 1100°С, оно достигает 1–1,2 мол.%, а при обработке в парах серы – 0,2–0,1 мол.% [173]. При малом содержании кислорода его общее содержание обычно совпадает с концентрацией растворенного кислорода. Однако в большинстве случаев количество кислорода в узлах решетки меньше его общего содержания.

Для оценки теоретически возможной растворимости кислорода в ZnS в зависимости от условий роста образца (давления паров компонентов P_{Zn}, P_{S_2}, кислорода P_{O_2} и температуры) рассчитаны диаграммы фазового равновесия в системе ZnS–ZnO–$ZnSO_4$. На рис. 1.16 в качестве примера приведены две исходные диаграммы, рассчитанные по методике [178, 179], для сфалерита (900°С) и вюрцита (1700°С). Они позволяют определить область устойчивости соединения ZnS, ZnO или $ZnSO_4$. Состав газовой фазы в условиях, когда при использовании нейтральных газов в процессе роста ZnS давление паров серы (цинка) в системе создается за счет диссоциации, определяется точкой $P_{дис}$ на диаграммах.

Диаграммы рис. 1.16 позволяют определить содержание растворенного в ZnS кислорода при заданном составе газовой фазы по наклонным прямым равных концентраций ZnO. Так, прямая фазовой границы ZnS–ZnO одновременно соответствует предельной растворимости кислорода в ZnS при температуре построения диаграммы. Поэтому для нее приведено значение растворимости кислорода (в см$^{-3}$), полученное эксперимен-

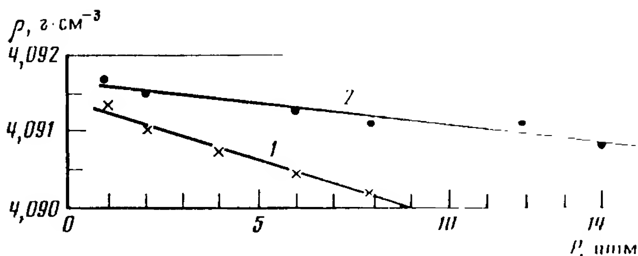


Рис. 1.18. Зависимость плотности сульфида цинка от условий отжига
1 – термообработка в парах цинка; *2* – в парах серы [151]

тально для 900 или 1700°С. Содержание растворенного кислорода, указанное на тонких наклонных линиях диаграмм рис. 1.17, *а* и *б*, рассчитано по методике [178].

Диаграммы, построенные для различных температур, дают обобщающие зависимости концентрации растворенного кислорода от давления паров компонентов ZnS в системе. На рис. 1.17 эти зависимости построены для температур 1173, 1423, 1573 и 2000 К и могут быть использованы для сравнительной оценки возможного содержания растворенного кислорода в ZnS при различных условиях роста кристаллов.

Зависимости, приведенные на рис. 1.17, не учитывали влияния собственных точечных дефектов на растворимость кислорода в ZnS. Между тем это выявляется при исследовании некоторых свойств ZnS, например плотности (рис. 1.18). По имеющимся в настоящее время данным твердые растворы замещения $ZnS \cdot O_S$ образуются только при избытке цинка. Этому способствует максимальная концентрация в таких кристаллах V_S и присутствие Zn_i, компенсирующего локальные искажения решетки вблизи изоэлектронных центров O_S. Увеличение степени отклонения от стехиометрии ZnS в сторону избытка цинка должно приводить к увеличению растворимости кислорода. Изоэлектронные центры при этом могут образовывать ассоциаты типа $O_S–O_S$ [179]. По нашим данным рентгеноструктурных исследований, при изменении давления паров цинка от 1 до 8 атм при 1150°С увеличение растворимости кислорода в $ZnS \cdot O_S$ может быть порядка $(1–2) \cdot 10^{-2}$ мол.%. Растворенный кислород в кристаллах, термообработанных в парах цинка, уменьшает их плотность (см. рис. 1.18, кривая *1*). Определенное количество равновесного с точечными дефектами кислорода в узлах решетки должно быть присуще и стехиометрическому сульфиду цинка. Отклонение состава ZnS в сторону избытка серы сопровождается увеличением в кристаллах $[V_{Zn}]$ (см. рис. 1.9). Это нарушает твердый раствор замещения, но стабилизирует кислород в межузлиях (см. далее разд. 4.1) из-за образования комплексов его с вакансиями цинка. По данным [180], концентрация $O_i^{\times}$ в ZnS может достигать 0,3 мол.% при 950°С. Однако поведение межузельного кислорода в ZnS и возможность его сосуществования в решетке с O_S-центрами в настоящее время изучены недостаточно. При дальнейшем описании влияния кислорода на оптические свойства ZnS мы будем рассматривать твердые растворы замещения, а присутствие O_i будет оговариваться специально.

Глава 2

ЭКСИТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

2.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экситонные спектры полупроводников группы A^2B^6 во многих случаях очень чувствительны к особенностям кристаллической структуры материала, качеству монокристаллов и присутствию дефектов [181]. Это относится и к узколинейчатым спектрам вблизи края фундаментального поглощения (для сульфида цинка в области 300–360 нм). Изменения спектрального положения, полуширины, относительной интенсивности полос краевого спектра в отражении, поглощении, фото- и катодолюминесценции, в спектрах возбуждения и фототока [1, 119, 130, 149] наблюдаются даже при малых изменениях отклонения от стехиометрии или вариациях уровня легирования и структурных превращениях в материале. Поэтому известные закономерности изменения экситонных спектров ZnS как функции состава и структурных особенностей материала позволяют использовать их для целей оптического контроля качества материала.

Спектры отражения монокристаллов, порошков и тонких слоев ZnS изучались нами на спектрографе ИСП-28 при 77 К с ксеноновыми лампами высокого давления типа СВД или ГСВД в качестве источника света. Спектры зеркального отражения снимались при падении света, близком к нормальному. Образец устанавливался в дюаре из оптического кварца и либо непосредственно опускался в жидкий азот, либо крепился на медном хладопроводе при съемке температурной зависимости спектров отражения. В отдельных случаях спектры отражения исследовались фотометрической методикой на установках для съемки люминесценции при 4–77 К. Длина волны λ экситонной полосы отражения определялась как полусумма положений минимума и максимума. Полуширина $\Delta\lambda$ полосы бралась как разница спектральных положений экстремумов отражения. В тексте данные для этих величин приводятся в виде $\lambda(\Delta\lambda)$, т.е. полуширина полосы указывается в скобках после длины волны в нм. Для фотометрирования использовался микрофотометр МФ-4 с автоматической записью.

Спектры поглощения исследовались на пластинчатых монокристаллах толщиной 10–100 мкм, выращенных из газовой фазы. Кроме того, использовались сколы и шлифованные с последующей полировкой кристаллы толщиной 100–200 мкм. Для удаления нарушенного полировкой слоя применялся полирующий хромовый травитель. Спектры поглощения исследовались на ИСП-28 и СФ-8 при 77–300 К, а также на спектрофотометре фирмы "Hitachi". Спектральное разрешение приборов в области 320–330 нм составляло 0,1 нм для ИСП-28 (щель 30 мкм), а в области 335–350 нм – 0,2 нм для ИСП-28, 2 нм для СФ-8 и 0,5 нм для "Hitachi" EPS-3.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения исследовались при возбуждении линией 313,2 нм ртутной лампы ДРШ-1000, выделенной монохроматором ДМР-4. При снятии спектров отражения и возбуждения лю-

минесценции была выбрана дейтериевая лампа ДДС-25 или в случае слабых сигналов ДКСШ-1000. Установка обеспечивала измерение при температуре 80–300 К в диапазоне длин волн 200–600 нм. Спектральная ширина светового пучка на выходе монохроматора составляла 0,2–1 нм.

Спектральная чувствительность установки определялась с помощью стандартного эталона излучения СИ-8-200у с вольфрамовым телом накала и цветовой температурой, равной 2317 К. Относительная интенсивность возбуждающего света для данной длины волны вычислялась по спектру возбуждения желтого и красного люмогена; спектры пересчитывались к постоянной интенсивности (мощности) возбуждающего света. Спектры катодолюминесценции исследовались на установке, которая позволяла фокусировать и перемещать в заданную точку образца падающий пучок электронов. Энергия электронов падающего пучка eV_0 составляла 10 кэВ, ток до 10 мкА. Рабочая плотность тока составляла $(2–6)\cdot 10^{-4}$ А$\cdot$см$^{-2}$. Для сульфида цинка, согласно [149], при $V = 10$ кэВ глубина проникновения электронов $R_e = 0{,}6 \div 1{,}0$ мкм, в то время как толщина слоя, обладающего повышенной концентрацией центров безызлучательной рекомбинации, не более $10^{-2} - 10^{-1}$ мкм. Плотность возбуждения F может быть определена, согласно [182], как

$$F = 6{,}25 \cdot 10^{21} \frac{V}{E} \left(1 - r \frac{V}{V_0}\right) \frac{j}{1 - r} \frac{1}{R_e}, \qquad (2.1)$$

где $j = 5 \cdot 10^{-5}$ А$\cdot$см$^{-2}$ – плотность тока; $E = 3E_g \approx 11$ эВ – энергия образования электронно-дырочной пары; $r = 0{,}33$ – доля отраженных электронов; $eV/eV_0 \approx 0{,}6$ – отношение энергий электронов отраженного и падающего пучков; $R_e = 0{,}6$ мкм – глубина проникновения электронов. Плотность возбуждения по этим данным составляет порядка 10^{22} см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$.

Катодолюминесценция исследовалась в криостате при температурах 80–400 К и вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ торр. Для улучшения теплопередачи между кристаллом и медной подложкой использовался контактный сплав – индий-галлиевая эвтектика. Разница между температурами образца и медной подложки, на которой укреплена медь-константановая термопара, не превышала 1–2°.

Излучение образца фокусировалось кварцевой линзой на входную щель монохроматора ЗМР-3 и регистрировалось с помощью сменных приемников с фотоумножителями ФЭУ-18А, ФЭУ-71 (300–500 нм), ФЭУ-51 (550–700 нм) или фотодиодом (700–2000 нм) и с записью на электронный потенциометр ПС1-02. Спектры излучения образцов пересчитывались к постоянным условиям съемки. При этом учитывалась ширина и высота щелей монохроматора, коэффициент усиления измерительного тракта, ток пучка, а также спектральное распределение чувствительности установки. Это позволяло получать значения интенсивности (мощности) излучения в одинаковых относительных единицах. Во всех случаях приведенные в нашей работе спектры люминесценции соответствуют изменению $dP/d\lambda$ или dP $d(h\nu)$, где P – мощность излучения.

При больших плотностях возбуждения спектры КЛ исследованы по методикам [183, 184], описание которых дано далее в разд. 5.1 и 3.7.

Для подготовки образцов использовались микроскопы МИН-4, МИМ-7

и микроскоп "Reichert" с компенсатором Берека для измерения двупреломления кристаллов. Макроструктура и состояние поверхности исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Объектами исследования были монокристаллы и поликристаллические препараты ZnS, получаемые в СССР, ЧССР и ГДР. В исходных поликристаллических препаратах и монокристаллах, выращенных из расплава, контролировались примеси Cu, Al, Ag, Ti, Ni, Pb, Sn, Mn, Fe, Cr, Mg, содержание которых по сумме не превышало $2 \cdot 10^{17} см^{-3}$.

2.2. ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ СФАЛЕРИТА И ВЮРЦИТА

Для исследователей полупроводниковых соединений A^2B^6 сульфид цинка представляет большой интерес как модельный материал, поскольку он имеет две стабильные кристаллические модификации (*3C*-сфалерит и *2H*-вюрцит), а также ряд политипных форм. Кубическая и гексагональная модификации сульфида цинка кристаллохимически сходны [185–189].

Края главных зон сульфида цинка определяются *s*- и *p*-орбиталями цинка (зона проводимости) и *s*-орбиталями серы (валентная зона). Зона проводимости представлена $\Gamma_{1\,(6,7)}$-состояниями и не вырождена (рис. 2.1). Верхнее состояние валентной зоны в случае сфалерита расщепляется спин-орбитальным взаимодействием в четырехкратно вырожденное состояние Γ_8 и двукратно вырожденное Γ_7 [1]. В решетке вюрцита при возмущении "кристаллическим" полем валентная зона сфалерита Γ_8 дополнительно расщепляется на двукратно вырожденные состояния Γ_9 и Γ_7, причем частично смешиваются волновые функции этих зон и нижней зоны Γ_7, в результате чего изменяется ширина запрещенной зоны и спин-орбитальное расщепление в вюрците. В приближении "квазикубической" модели [185–187] энергетические промежутки между уровнями Γ_9 и двумя уровнями Γ_7 связаны с величинами спин-орбитального и кристаллического расщепления соотношением

$$E_{1(2)} = (1/2)(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) \pm [(1/4)(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - (2/3)\Delta_{so}\Delta_{cr}]^{1/2}, \qquad (2.2)$$

где Δ_{so} и Δ_{cr} соответствуют спин-орбитальному расщеплению и расщеплению кристаллическим полем; $E_{1(2)}$ – энергетические зазоры между уровнями валентной зоны вюрцита [1]. Эти зазоры могут быть определены как разница в положении полос экситонных серий, поскольку три серии экситонных полос *A, B, C* вюрцита (рис. 2.2, кривая *1*) и две серии *A* (*B*) и *C* сфалерита (рис. 2.2, кривая *2*) отражают соответствующие расщепления валентной зоны. В силу того что экситонные линии спектров A^2B^6, соответствующие прямым переходам при $k = 0$, очень интенсивные и узкие, сведения о структуре краев главных зон и, следовательно, ширине запрещенной зоны для них могут быть получены из спектральных измерений с большой точностью. В случае реальных кристаллов экситонный спектр зависит от ряда дополнительных факторов, в частности от дефектов структуры и примесей. Присутствие дефектов упаковки приводит к ориентированным деформациям в решетке, а это, в свою очередь, вызывает дополнительное расщепление и спектральный сдвиг экситонных полос *A, B, C* ($n = 1$) за счет обменного взаимодействия электронов в

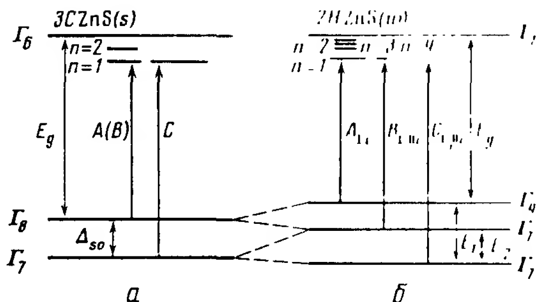


Рис. 2.1. Структура краев главных зон сфалерита (*а*) и вюрцита (*б*)

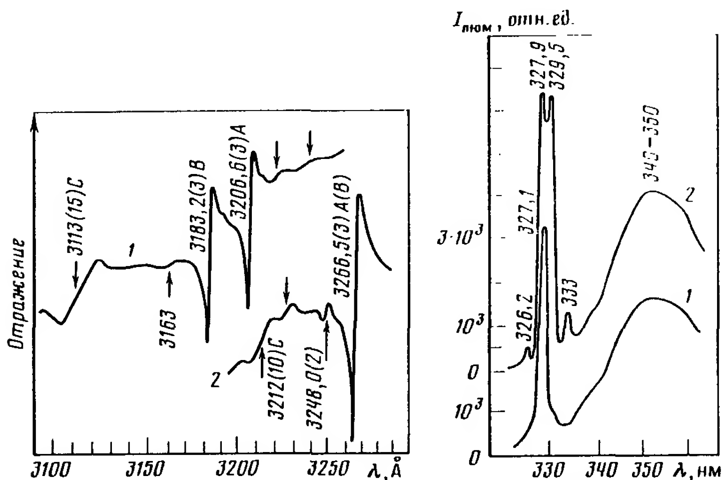


Рис. 2.2. Микрофотограммы спектров отражения (77 К) монокристаллов вюрцита (*1*) и сфалерита (*2*)

Рис. 2.3. Спектры катодолюминесценции сфалерита, выращенного в кислой среде, при плотностях возбуждения 10^{22} (*1*), 10^{25} $см^{-3} \cdot с^{-1}$ (*2*) и температурах 80 (*1*) и 100 К (*2*)

основных зонах [188–193]. Кроме того, возможно появление дополнительных линий, запрещенных в идеальном кристалле правилами отбора [192, 193]. Одновременное изменение ширины запрещенной зоны при наличии дефектов упаковки сдвигает экситонные спектры сфалерита в коротковолновую, а вюрцита в длинноволновую сторону спектра [192, 194, 195]. Регистрация этих эффектов в спектрах усложняется присутствием собственных точечных дефектов и примесей, увеличивающих полуширину экситонных полос из-за локальных деформаций в решетке и флуктуаций состава [119, 130, 149, 196–198].

Исследования [199–214] показали, что в кристаллах сульфида цинка в значительных концентрациях присутствует обычно неконтролируемая примесь кислорода. Кислород определяет длинноволновое смещение и существенное уширение полос экситонных спектров сфалерита и вюрцита (см. гл. 3), а в случае выделений оксида цинка в сильно легирован-

Таблица 2.1. **Экситонные спектры сфалерита и вюрцита (77 К)**

Сфалерит			Вюрцит		
λ, нм	*E*, эВ	Интерпретация	λ, нм	*E*, эВ	Интерпретация
334,2	3,7094	*A*–2*LO*	328,0	3,7795	*A*–2*LO*
			325,5	3,8085	*B*–2*LO*
330,4	3,7521	*A*–*LO*	324,3	3,8226	*A*–*LO*
			321,0–323,9		*AI*
327,2–330,0		*AI*	321,9	3,8511	*B*–*LO*
326,65	3,7951	*A*(*n*=1)	320,66	3,8660	*A*(*n*= 1), ⊥*c*
324,8	3,8168	*A*(*n*=2), *C*–*LO*	319,0–319,8		*BI*
			318,5	3,8922	*A*(*n* = 2)
323,0	3,8380	*A* + *LO*	318,32	3,8944	*B*(*n*=1), ⊥, ∥ *c*
321,2	3,8595	*C*(*n*=1)	317,1	3,9094	*A* + *LO*
			316,3	3,9193	*B* (*n* = 2)
319,4	3,8813	*C*(*n*=2)	314,9	3,9367	*B* + *LO*
			314,7*	3,9392	*C*–*LO*
			311,3	3,9823	*C*(*n*=1), ⊥, ∥ *c*
317,7*	3,9020	*C* + *LO*	308,9*	4,0132	*C* (*n* = 2)
			308,0	4,0249	*C* + *LO*

ных кристаллах (см. гл. 5) приводит к ряду деформационных эффектов. Влияние кислорода и дефектов упаковки на экситонные спектры ZnS следует считать определяющим, по сравнению с которым искажения структуры из-за других несовершенств можно рассматривать как эффекты второго порядка.

Оптические свойства и структура монокристаллов ZnS, выращенных вытягиванием из расплава, перекристаллизацией или синтезом в газовой фазе, иодидным газовым транспортом и гидротермальными методами, исследовались в ряде работ, в частности [200–207, 215–222]. Анализ этих результатов показал, что для расчета основных параметров экситонных спектров ZnS в качестве наиболее совершенных и чистых кристаллов следует использовать сфалерит, полученный гидротермальным способом в кислой среде, и вюрцит, выращенный из газовой фазы в токе сероводорода. Структура экситонного спектра таких кристаллов дана на рис. 2.2 и в табл. 2.1, в которой приведено положение основных экситонных полос отражения, возбужденных состояний и фононных повторов. Звездочкой помечены значения, рассчитанные нами. Диапазон длин волн, характеризующий положение полос связанных экситонов, отмечен как *AI* (*BI*).

Спектры катодолюминесценции чистого сульфида цинка при 80 и 100 К (гидротермальный "кислый" сфалерит) приведены на рис. 2.3.

Экситонный спектр ZnS может усложняться при высоких интенсивностях возбуждения из-за проявления кооперативных свойств экситонов [223–226]. Для сульфида цинка эти явления мало исследованы. Усложнение спектра в области экситонной полосы *A* наблюдалось нами в

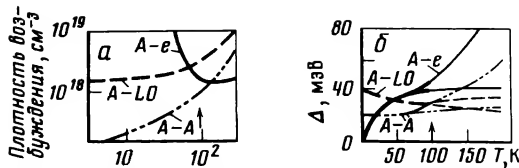


Рис. 2.4. Зависимость пороговой плотности возбуждения полос $A-A$, $A-e$, $A-LO$ от температуры (*а*) и их спектральное положение Δ по отношению к *А*-экситону (*б*) для монокристалла CdS [223]

катодолюминесценции у наиболее совершенных по структуре монокристаллов сфалерита, выращенных в гидротермальных условиях в кислой среде. Обычно при плотности возбуждения 10^{22} см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$ спектр катодолюминесценции сфалерита при 80 K представлен одной *А*-полосой свободного экситона 327 нм (см. рис. 2.3, кривая *1*). Увеличение плотности возбуждения до 10^{25} см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$ (10^{18} см$^{-3}$) в растровом электронном микроскопе или до 10^{26} см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$ (10^{19} см$^{-3}$) при импульсном возбуждении электронным пучком приводило к возникновению дополнительных полос 326,2; 329,5; 333 нм (см. рис. 2.3, кривая *2*) и 329,5; 332,0 нм (см. далее рис. 3.1). Исследование спектров отражения для тех же участков этих кристаллов дает положение *А*-полосы экситона 327,0 нм при полуширине 0,5 нм для 77 K или 327,9 нм для 100 K. Более длинноволновые полосы, которые наблюдаются в катодолюминесценции при высоких плотностях возбуждения в растровом электронном микроскопе, в отражении отсутствуют. Коротковолновая полоса катодолюминесценции 326,2 нм промеряется также в отражении и по своему спектральному положению, зависимости от температуры и интенсивности возбуждения должна быть отнесена к первому возбужденному состоянию ($n = 2$) *А*-серии экситонного спектра сфалерита [190].

Полоса 329,5 нм не соответствует какому-либо фононному повтору *А*-экситона 327,9 нм. С повышением температуры до комнатной полоса 329,5 нм исчезает, уступая место полосе свободных экситонов 338,5 нм. С увеличением плотности возбуждения относительная интенсивность полосы 329,5 нм возрастает наряду с усилением полосы 333 нм. Последняя по своему спектральному положению не может быть фононным повтором *А*-экситона. Она не соответствует также головной линии, малоинтенсивной у "кислых" сфалеритов, A_0^p-серии полос краевого свечения, отличаясь от последних своей шириной (см. рис. 2.3), спектральным положением и поведением с увеличением плотности возбуждения до 10^{27} см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$.

Между тем по спектральному положению (относительно полосы 327,9 нм), температурной зависимости и изменению интенсивности от плотности возбуждения дополнительно возникающие полосы экситонного спектра ZnS аналогичны полосам CdS [223], исследованным при таких же плотностях возбуждения (рис. 2.4). Как видно из рис. 2.4, *а*, в интервале 80–100 K и при плотности возбуждения более 10^{18} см$^{-3}$ вначале усиливается полоса биэкситона $A-A$, а затем полосы $A-e$ и $A-LO$, обусловленные взаимодействием экситона с электронами и *LO*-фононами.

Спектральное их положение по отношению к *А*-экситону представ-

Таблица 2.2. **Основные параметры экситонного спектра сульфида цинка**

Параметры	Сфалерит			Вюрцит		
	[190, 191]	[188]	Настоящая работа	[218]	[188]	Настоящая работа
Энергия связи свободного экситона, эВ	0,027	0,031	0,029	0,040	0,031	0,035
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,822 (77 K)	3,833 (4 K)	3,824 (77 K)	3,913 (4 K)	3,910 (4 K)	3,901 (77 K)
Приведенная масса экситона (в единицах массы свободного электрона)	0,14	0,16	0,15	0,22	0,17	0,19
Боровский радиус экситона, Å	32	28	30	21	27	24
Расщепления валентной зоны, эВ						
E_{AB}	0	0	0	0,028	0,027	0,028
E_{AC}	0,068	0,065	0,064	0,118	0,118	0,116

лено на рис. 2.4, *б*. Подобные изменения спектра мы наблюдали для ZnS, параметры экситона которого близки CdS. В связи с этим возникающие при высоких плотностях возбуждения ($>10^{18}$ см$^{-3}$) в РЭМ полосы в спектрах катодолюминесценции ZnS можно идентифицировать как *A* (327,9 нм); *A–A* (329,5 нм); *A–LO* (331,7 нм) и *A–e* (332,0–333,5 нм). Квадратичная зависимость интенсивности от плотности возбуждения для полосы 329,5 нм (см. далее рис. 3.17, *б*) как будто подтверждает этот вывод (см. также разд. 3.9; 5.4; 5.6).

Оценим основные параметры экситонных спектров сульфида цинка. Энергию связи свободного экситона *G*, согласно [1], можно выразить как

$$G = (4/3)\,[E_{A_{n=1}} - E_{A_{n=2}}], \tag{2.3}$$

где $E_{A_n = 1,2}$ — положение экситонных полос (в эВ) в спектре для основного и первого возбужденного состояния *A*-экситона. Значения энергий связи оказываются равными 0,029 эВ для сфалерита и 0,035 эВ для вюрцита. В табл. 2.2 даны основные параметры экситонного спектра ZnS.

Ширина запрещенной зоны E_g сфалерита и вюрцита определялась как

$$E_g = E_{A_{n=1}} + G \tag{2.4}$$

и составила при 77 K 3,824 и 3,901 эВ соответственно. Оценка приведенной массы экситона μ в единицах массы свободного электрона m_0 может быть сделана из соотношения

$$G = 13{,}6\,\mu/\epsilon^2, \tag{2.5}$$

где ϵ — низкочастотная диэлектрическая проницаемость, равная 8,3 для

3*C* ZnS и 8,7 для 2*H* ZnS [21]. Соответствующие расчету данные для μ приведены в табл. 2.2. Подстановка в соотношение $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ эффективных масс электрона m_e^* и дырки m_h^*, равных 0,25 и 0,75 соответственно [1], дает величину μ, хорошо согласующуюся с полученной для вюрцита в других работах (см. табл. 2.2).

На основании соотношения

$$a = h\epsilon n^2/\mu e^2, \tag{2.6}$$

где h – постоянная Планка; n – квантовое число; e – заряд электрона, и по литературным данным приняты значения величин боровского радиуса экситона a (см. табл. 2.2), используемые в настоящей работе.

В табл. 2.2 приведены также полученные из спектров энергетические зазоры $\Gamma_8 - \Gamma_7$ между валентными зонами сфалерита (E_{AC}) и $\Gamma_9 - \Gamma_7$ (Γ_7) между валентными зонами вюрцита ($E_{AB} = E_1$ и $E_{AC} = E_2$) (см. рис. 2.1). Приведенные в табл. 2.2 (столбцы "настоящая работа") параметры экситонных спектров используются в последующих главах.

2.3. СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ ПОЛИТИПОВ ВБЛИЗИ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Для сульфида цинка неясны причины и механизм образования политипных форм. Существует мнение [21], что особенности структуры зон Бриллюэна могут объяснить политипизм соединений, подобных ZnS или SiC. Однако структура зон политипов ZnS не исследована, и до настоящего времени в литературе нет достаточно полных экспериментальных данных [15, 27, 227–229], характеризующих экситонные спектры его политипов.

С целью получения информации о структуре краев главных зон нами были исследованы экситонные спектры основных (низших) политипов и спектры их краевого свечения. Рассмотрение особенностей этих спектров, как мы полагаем, позволяет получить информацию также о влиянии определенных дефектов на политипизм ZnS. Изучены монокристаллы со структурой 2*H*, 4*H*, 6*H*, 8*H*, 3*C*. Для выяснения причин, влияющих на образование политипов, исследовались образцы с различной предысторией: выращенные из газовой фазы, из расплава, в гидротермальных средах, не легированные или легированные в процессе роста алюминием, медью, хлором, а также прошедшие специальную термообработку в парах компонентов соединения и имеющие отклонения от стехиометрии. Кристаллическая структура образцов исследовалась методами вращения, Косселя, Дебая, протонографии [198, 207, 229]. Для монокристаллов, выращенных из расплава, кристаллическая структура исследовалась методом качания [18, 19]. Процент гексагональности образцов α контролировался по двупреломлению.

Известно, что при последовательном переходе от сфалерита 3*C* к вюрциту 2*H*, согласно теории [27, 229], ширина запрещенной зоны ZnS должна меняться линейно в зависимости от процента гексагональности структуры. Это справедливо для обеих поляризаций **E** ⊥ **c** и **E** ∥ **c** и предполагает постепенное увеличение с α расщепления валентной зоны в струк-

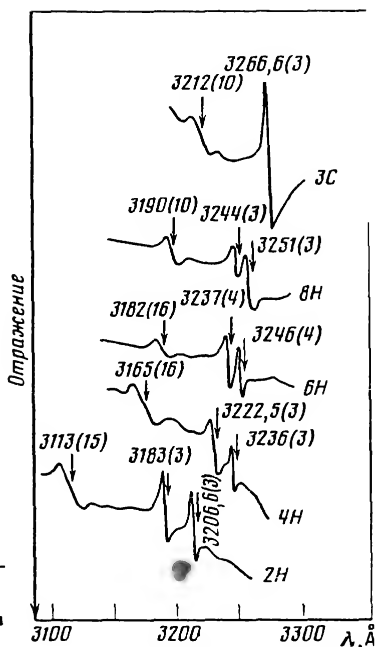
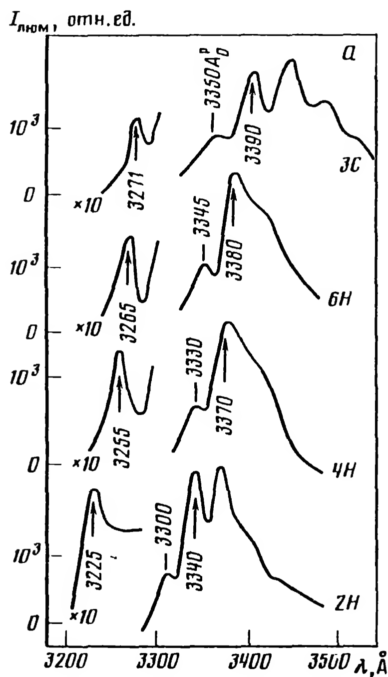


Рис. 2.5. Микрофотограммы спектров отражения при 77 К политипов сульфида цинка с содержанием кислорода $\leqslant 10^{-2}$ мол.%



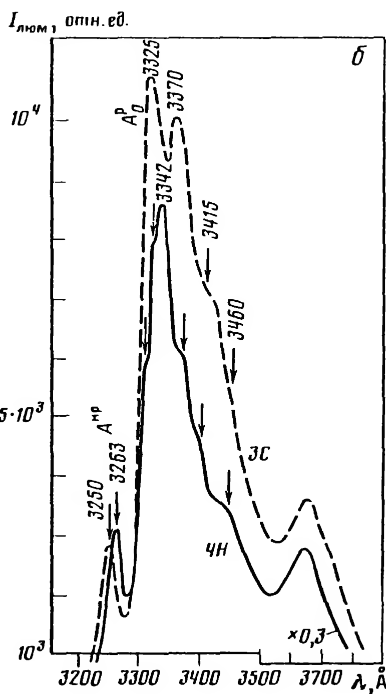


Рис. 2.6. Спектры краевой катодолюминесценции при 80 К низших политипов сульфида цинка с содержанием кислорода $\geqslant 4\cdot10^{-2}$ мол.% (*а*) и монокристаллов 3*C* ZnS и 4*H* ZnS, термообработанных в парах серы при 1050° С (*б*)

Интерпретация обозначений A^p_0 и $A^{нр}$ дана далее в гл. 3

Таблица 2.3. **Экситонные спектры низших политипов ZnS при 77 К и расчетные величины расщеплений валентной зоны**

Параметр	Политип (α, %)	
	2H (100)	4H (50)
Полоса отражения, нм (эВ)	320,66 (3,8660) 318,32 (3,8944) 311,30 (3,9823)	323,60 (3,8309) 322,25 (3,8469) 316,50 (3,9168)
Δ_{cr} эВ (см$^{-1}$)		
теоретическая	0,0550 (444)	0,0275 (222)
экспериментальная	0,055 (444)	0,028 (226)
Δ_{so}, эВ (см$^{-1}$)	0,089 (718)	0,074 (597)
E_{AB}, эВ (см$^{-1}$)	0,028 (226)	0,016 (129)
E_{AC}, эВ (см$^{-1}$)	0,116 (936)	0,086 (694)
$E_g(G)$, эВ	3,901 (0,035)	3,863 (0,032)

турах политипов от 0 для сфалерита до $E_{AB\,(AC)}$ для вюрцита. Поэтому следовало ожидать, что экситонные спектры политипов так же, как и спектры краевого свечения, будут занимать промежуточное положение между спектрами 3*C* и 2*H*.

Однако при экспериментальном исследовании экситонных спектров политипных форм первоначально мы не получили подтверждения теории, поскольку имели для образцов, выращенных разными методами, существенный разброс в спектральном положении полос. Предполагая, что это может быть связано с присутствием кислорода в кристаллах, мы попытались исключить его влияние. Для этого были предприняты исследования монокристаллов политипных форм, полученных в проточной системе из газовой фазы в H_2S при 1300 °С. В качестве кристаллов кубической модификации использованы гидротермальные "кислые" сфалериты.

На рис. 2.5 приведены микрофотограммы спектров отражения политипов 2*H*, 4*H*, 6*H*, 8*H*, 3*C* при 77 К. В скобках указана полуширина полос, характеризующая степень совершенства исследуемых кристаллов. На рис. 2.6 представлены спектры излучения тех же политипных форм.

Положение основных (n = 1) полос отражения экситонов *A*, *B* и *C* приведено в табл. 2.3. В соответствии с квазикубической моделью из экспериментальных экситонных спектров были рассчитаны величины спин-орбитального Δ_{so} и кристаллического Δ_{cr} расщепления валентной зоны ZnS. Полученные значения Δ_{cr} хорошо согласуются с теоретическими, рассчитанными в предположении линейной зависимости $E_g \sim f(\alpha)$. Величины расщепления валентной зоны $E_1 = E_{AB}$ и $E_2 = E_{AC}$ в зависимости от α исследованных структур представлены на рис. 2.7. Исключение влияния кислорода, действительно, дает линейную зависимость E_g, или *A*-экситона, от α. Величины энергетических зазоров E_1 и E_2 изменяются нелинейно, что соответствует нелинейному смещению полос *B*- и *C*-экситонов в спектрах. Графическая интерполяция величин Δ_{so}, Δ_{cr}, E_1 и E_2 на весь интервал изменения α позволяет определить величины расщеп-

Политип (α, %)		
6*H* (33,3)	8*H* (25)	3*C* (0)
324,60 (3,8191) 323,70 (3,8297) 318,20 (3,8959)	325,10 (3,8132) 324,40 (3,8216) 319,00 (3,8861)	326,65 (3,7951) 321,20 (3,8595)
0,0183 (148) 0,018 (145)	0,0137 (110) 0,013 (105)	0,0000 0,000
0,070 (565)	0,068 (548)	0,064 (516)
0,010 (85) 0,077 (621)	0,008 (66) 0,077 (589)	0,000 0,064 (516)
3,850 (0,031)	3,843 (0,030)	3,824 (0,029)

лений, или положения экситонных полос, в спектрах других политипов ZnS с известным процентом гексагональности.

На основании полученных результатов проанализируем спектры политипов ZnS, выращенных другими методами. В табл. 2.4 приведены экспериментальные данные для образцов, выращенных из расплава и легированных алюминием и термообработанных в парах компонентов. Как следует из данных таблицы, спектральное положение экситонных полос отражения политипов может быть существенно различным. Так, экситонные *A*- и *B*-полосы политипа 6*H* могут занимать спектральное положение, свойственное *A*-экситону сфалерита, или даже испытывать еще более длинноволновое смещение. Между тем структура слитков была надежно идентифицирована по рентгенограммам как 6*H* [18]. Спектральное положение экситонных полос отражения определяет величины E_{AB} и E_{AC}, также соответствующие политипу 6*H* (см. табл. 2.3). Подобные экспериментальные данные находят объяснение, если учесть присутствие растворенного кислорода в кристаллах в виде твердого раствора замещения.

Монокристаллы ZnS, выращенные из газовой фазы, также в ряде случаев обнаруживают существенный длинноволновый сдвиг экситонного спектра, так что полосы 6*H*, 8*H* и других политипов могут соответствовать по длинам волн спектру сфалерита. В связи с этим исследования экситонных спектров таких образцов, в частности расщепление *A*(*B*)-полосы сфалерита, требуют обязательного контроля их структуры рентгеновскими методами [188].

На основании изложенного можно заключить, что в присутствии растворенного кислорода в решетке ZnS экситонные спектры отражения, поглощения или катодолюминесценции не дают однозначных сведений о структуре политипа. Неверные заключения в этом случае можно сделать и по измерениям двупреломления. Действительно, одной из причин изменения двупреломления ZnS, по данным разных работ от 0,002–0,024 [27, 57] до 0,050 [229–231], может быть напряженность монокристаллов

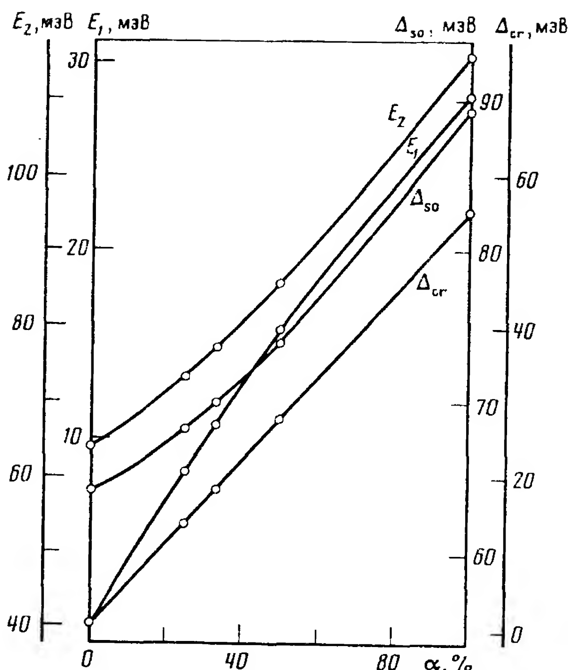


Рис. 2.7. Зависимость некоторых параметров экситонного спектра и величин расщепления валентной зоны сульфида цинка от процента гексагональности α

вследствие наличия в них оксидных выделений. Кроме того, двупреломлением обладает твердый раствор 3CZnS · O. Исследования гидротермальных сфалеритов показали, что двупреломление их уменьшается примерно на $2 \cdot 10^{-4}$ при изменении концентрации растворенного кислорода от 0,7 до 0,1 моль.%.

Об образовании структуры политипов можно судить также по результатам прецизионных измерений плотности монокристаллов [151], поскольку плотность сфалерита заметно больше, чем у низших *nH* политипов. Как видно из табл. 2.4, изменение плотности ZnS при фазовом переходе достигает 10^{-2} г/см^3; это существенно больше, чем влияние точечных собственных дефектов (см. разд. 1.3), и поэтому однозначно может свидетельствовать об изменении структуры кристалла.

Присутствие кислорода в реальных кристаллах политипных форм ZnS позволяет объяснить и не интерпретированные ранее [227] спектры краевого свечения таких образцов. У таких кристаллов в краевом спектре присутствуют (см. рис. 2.6, *а*), а иногда и преобладают (см. рис. 2.6, *б*) эквидистантные серии полос, более коротковолновые, чем свечение донорно-акцепторных пар.

Энергетический зазор $A_0^{р}$ головной линии этой серии и $A^{нр}$ экситона по спектрам политипов ZnS имеет промежуточное значение по сравнению со сфалеритом (0,09 эВ) и вюрцитом (0,085 эВ). Группа полос $A_0^{р}$ отсутствует в спектрах катодолюминесценции наиболее чистых по кислороду

Таблица 2.4. **Экситонные спектры отражения при 77 К кристаллов ZnS, полученных в различных условиях**

Структура	Режим получения	Полоса отражения, нм (эВ)	Полуширина полос, нм	Плотность, г/см^3
4*H*	1150 °C, P_{S_2} = = 2 атм, 48 ч	325,0 (3,8144)	1,4	4,0812
		323,6 (3,8309)	1,4	
		317,8 (3,9008)	3,0	
4*H*	1050 °C, P_{S_2} = = 6 атм, 48 ч	324,4 (3,8216)	1,3	4,0813
		323,05 (3,8374)	1,3	
4*H*	1050 °C, P_{S_2} = = 12 атм, 48 ч	324,1 (3,8250)	0,9	4,0887
		322,76 (3,8409)	0,9	
3*C*	1050 °C, P_{Zn} = = 4 атм, 28 ч	328,0 (3,7795)	2,5	4,0962
		322,5 (3,8440)	4,0	
6*H*	ZnS · Al	326,8 (3,7934)	0,7	
	5 · 10^{-3}%,	325,9 (3,8039)	0,7	–
	1800 °C	320,3 (3,8704)	2,0	
6*H*	ZnS · Al	325,7 (3,8062)	0,8	
	2 · 10^{-2}%,	324,8 (3,8168)	0,8	–
	1800 °C	319,2 (3,8837)	2,0	
2*H*	ZnS · Al 1%,	322,8 (3,8404)	–	–
		320,4 (3,8692)	–	
	1800 °C	– –	–	

кристаллов, но преобладает в краевом свечении политипов, содержащих кислород.

Интересно отметить детали краевых спектров монокристаллов (см. рис. 2.6, *б*), для которых началась, но не завершилась (вследствие малого давления P_{S_2}) перестройка структуры 3*C* → 4*H*. Для них наблюдаются не обычные *LO*-повторы, а *TO*- и *TA*-фононные повторы головных линий коротковолновых серий краевого спектра (отмечены стрелками). Подобный мотив краевого свечения, как правило, не наблюдается в других случаях. Можно предположить, что деформации, определяющие этот вид колебаний в решетке, связаны с присутствием кислорода, так как подобные спектры не наблюдаются в чистых кристаллах.

Анализ особенностей экситонных и краевых спектров политипных форм ZnS с различной предысторией позволяет получить информацию о влиянии некоторых примесей, например кислорода, на политипизм сульфида цинка. Известно, что склонность ZnS к политипизму определяется большим сходством структур 3*C* и 2*H* и, в частности, тем, что соотношение величин их параметров *c*/*a* сравнительно мало отличается от *c*/*a* идеальной плотнейшей упаковки шаров 1,633, обеспечивающей тетраэдрические связи. Поэтому легирование или отклонение от стехиометрии может сделать одну из модификаций более устойчивой, т.е. способствовать фазовому переходу 3*C* → 2*H*.

Из литературы известно стабилизирующее влияние кислорода на гексагональные модификации ZnS [21, 154, 207, 232]. Мы также наблюдали возникновение вюрцита на порошках марки "для люминофоров" при термообработке в парах цинка при 850–900 °C, когда концентрация раст-

воренного кислорода возрастает почти до 1 мол.%. Стабилизация 2*H*-структуры в тонких слоях ZnS [232–234] при избытке цинка также, очевидно, определяется растворенным кислородом. Тот факт, что кислород сопутствует образованию политипных форм ZnS, также есть следствие стабилизации этих структур в присутствии растворенного кислорода. Этому способствует повышенная растворимость O_S в гексагональных структурах (см. рис. 1.15).

Исключением оказались результаты по стабилизации политипа 4*H*ZnS · O при термообработке в парах серы. Аналогичное явление наблюдалось в работе [154], в которой отмечалось возникновение политипов в ZnS, термообработанном в парах серы в присутствии кислорода. Для чистого сульфида цинка подобная обработка давала лишь улучшение кубической решетки. При термообработке ZnS в парах цинка, как показали наши исследования [227], никогда не удается зафиксировать структуру 4*H* (при 300 К), хотя содержание растворенного кислорода в кристаллах было того же порядка. Подобные противоречивые экспериментальные факты объясняются другими эффектами, а именно возникновением выделений в образцах ZnS · S, которые препятствуют протеканию фазового перехода $4H \rightarrow 3C$ при охлаждении от температуры 1050 °С, соответствующей середине температурной области устойчивости структуры 4*H* (см. разд. 5.2).

Таким образом, во всех случаях, по нашему мнению, растворенный кислород в ZnS стабилизирует гексагональные фазы. Основной причиной этого является увеличение вклада ионной связи при растворении ZnO в ZnS, что приводит, согласно работе [235], к возникновению сил поляризации и деформации ковалентной решетки сфалерита. Уравновешивание сил поляризации и упругих сил решетки ZnS достигается при искажении идеальной структуры плотнейшей упаковки ($c/a = 1{,}633$) с образованием "метастабильного" вюрцита ($c/a > 1{,}633$). Согласно нашим прецизионным измерениям параметров решетки (см. разд. 1.4), расстояние между слоями плотнейшей упаковки у гексагонального сульфида цинка $(d_{0001})_w = 3{,}1307$ Å существенно больше, чем у сфалерита $(d_{111})_s = 3{,}1229$ Å. При величинах $(d_{110})_s = 3{,}8249$ Å и $(d_{1000})_w = 3{,}8260$ Å отношение $2d_{111}/d_{110}$ для сфалерита равно 1,6328, в то время как для вюрцита c/a составляет 1,6365. Таким образом, фазовый переход $3C \rightarrow 2H$, или стабилизация гексагональной структуры ZnS в присутствии кислорода, должен сопровождаться увеличением, а не уменьшением [236, 237] отношения $2d_{111}/d_{110}$ сфалерита (или c/a вюрцита).

В присутствии примесей Al, Cu, Mn, Ag [232–240], а также собственных дефектов [232–234] существенную роль в стабилизации той или иной модификации ZnS, по-видимому, может играть как влияние этой примеси на растворение кислорода в сульфиде цинка, так и деформации, вносимые примесью. Например, в присутствии алюминия и марганца, стабилизирующих вюрцит [17–19, 61, 207, 238, 239], возникает сжатие в катионной подрешетке, поскольку примеси имеют тетраэдрические радиусы, которые меньше размера замещаемого цинка. Исследования изменения межплоскостных расстояний в ZnS при перестройке структуры в вюрцит в результате легирования сфалерита алюминием показывают, что при этом наблюдается увеличение межплоскостного расстояния d_{111} и уменьшение d_{110} [17–19]. Поэтому на увеличение c/a до 1,6386 в

$ZnS \cdot Al$, возможно, влияют сжатия в катионной подрешетке, сопровождающиеся уменьшением параметра a.

С другой стороны, медь, которая стабилизирует сфалерит [17–20, 206, 240], создает растяжения в катионной подрешетке, поскольку имеет сравнительно большой тетраэдрический радиус и может давать дефекты внедрения [241]. Экспериментально наблюдается [17–19] уменьшение отношения $2d_{111}/d_{110}$ сфалерита до 1,6332 при легировании медью, что приближает значение этой величины к идеальной.

Стабилизация той или иной решетки при легировании наблюдается только при концентрациях примесей $\geqslant 10^{-2}\%$ [207, 236]. Это справедливо, видимо, и по отношению к собственным точечным дефектам. Деформации, вносимые ими при концентрациях 10^{18} см$^{-3}$, составляют $5 \cdot 10^{-5}$ Å [172]. Однако следует учитывать, что во всех случаях фазовые переходы наблюдались в кристаллах, содержащих кислород, а деформации, вносимые кислородом, почти на два порядка больше влияния точечных дефектов. Так, изменения межплоскостных расстояний при растворении $[O_S]$ = = 0,15 мол.% составляют для $2d_{111}$ и d_{110} $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ Å (см. разд. 1.4). Поэтому влияние примесей на стабилизацию той или иной модификации в присутствии кислорода может быть обусловлено влиянием их на растворимость кислорода в ZnS (см. разд. 5.5; 5.6).

2.4. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ НА ЭКСИТОННЫЙ СПЕКТР

Теоретическое рассмотрение влияния дефектов упаковки на экситонные спектры ZnS в зависимости от процента гексагональности α было проведено в работе [229]. При этом сделаны допущения, что дефекты упаковки распределены в кристалле статистически равномерно, а на границе сфалерит–вюрцит потенциальные барьеры не возникают. Как и для политипов, с увеличением процента гексагональности, или концентрации дефектов упаковки, в ZnS должно наблюдаться линейное изменение E_g.

Экспериментальное исследование сульфида цинка с дефектами упаковки было предпринято в ряде работ [17, 188–195, 227, 230–234, 242–243]. Анализ этих работ показывает, что несмотря на наличие фундаментальных теоретических исследований [187–193, 242], данные эксперимента очень противоречивы. Поэтому в настоящее время открытым остается вопрос о характере энергетического смещения экситонных полос ZnS при наличии в образцах дефектов упаковки. По данным [189], экситонные полосы не испытывают смещения, а величина E_{AC} не изменяется до концентрации дефектов упаковки, равной 11%. Результаты работы [188] не соответствуют этим выводам, как и наши экспериментальные данные [244]. Между тем решение вопроса о характере смещения экситонных спектров при наличии в кристаллах дефектов упаковки представляет интерес как для теоретических разработок, так и для создания методик контроля присутствия в ZnS дефектов упаковки по спектральному положению экситонных полос.

Исследования оптических свойств ZnS [232–234, 243–246] показали следующее: 1) дефекты упаковки возникают в сфалерите преимущественно при термообработке с закалкой образцов в парах серы; это справедливо как для тонких слоев ZnS, так и для порошков или моно-

кристаллов [119, 173, 198, 247, 248]; 2) с увеличением концентрации дефектов упаковки имеют место существенные сдвиги экситонных полос – длинноволновые в случае вюрцита и коротковолновые в случае сфалерита; 3) параметры и объем элементарной ячейки при возникновении дефектов упаковки увеличиваются для $3C$ZnS и уменьшаются для $2H$ZnS; 4) абсолютная интенсивность всех полос люминесценции в присутствии дефектов упаковки заметно падает. Аналогично меняется и фототок слоев [130]. Исследования спектрального распределения катодо-, фотолюминесценции и спектров возбуждения [246, 247] показали, что с возникновением дефектов упаковки часто коррелирует усиление относительной интенсивности коротковолновых серий полос краевого спектра катодолюминесценции.

Однако для уточнения количественных зависимостей спектрального положения полос краевого спектра ZnS от процента гексагональности, обусловленного дефектами упаковки, этих исследований оказалось недостаточно. Действительно, использование методики рентгеноструктурного анализа [175] не всегда позволяет определять в образцах общее содержание дефектов упаковки всех типов (см. гл. 1) в присутствии кислорода. Между тем двойниковые дефекты (см. рис. 1.2, *а*) в ряде случаев являются преобладающими в монокристаллах. Поэтому были исследованы монокристаллы сфалерита с использованием методики, описанной в работе [18, 19]. Эта методика развита для гранецентрированной кубической структуры с ростовыми и деформационными дефектами упаковки. Согласно теории, узлы обратной решетки с индексами $H + K + L = 3n \pm 1$ размываются вдоль рядов, параллельных [111] в присутствии дефектов упаковки. Исследование интенсивностей отражения от таких плоскостей по рентгенограммам качания позволяет определять концентрацию всех типов дефектов упаковки в кристаллах. Как показали исследования сфалеритов, выращенных из расплава, содержание деформационных дефектов упаковки в них близко к 0% [18, 19], поэтому определяемую суммарную концентрацию дефектов упаковки можно рассматривать как ростовые дефекты. С целью повышения чувствительности и точности измерения был использован дифрактометрический метод измерения интенсивности рефлексов [19].

Результаты наших исследований положения A-полос экситонных спектров отражения при 77 К различных расплавных сфалеритов в зависимости от содержания в них дефектов упаковки приведены на рис. 2.8, *а* (экспериментальные точки). Для сравнения на этом рисунке нанесены сплошными линиями линейные зависимости изменения положения экситонных полос A и B от процента гексагональности, построенные по данным для бескислородного сфалерита (см. табл. 2.3). Обращает внимание тот факт, что все экспериментальные точки (рис. 2.8, *а*) на 3–5 Å смещены в длинноволновую сторону от прямой A. Для образцов, легированных алюминием, сдвиг может достигать 4–8 Å. Следует отметить, что при температуре жидкого азота нам только в редких случаях удавалось наблюдать раздельно A- и B-полосы в кристаллах с дефектами упаковки в отличие от [188]. Это связано с тем, что при наличии дефектов упаковки в кристаллах в количестве 5–10% экситонные полосы существенно уширяются. Согласно нашим данным, уже при концентрации дефектов упаковки 8–10% A-

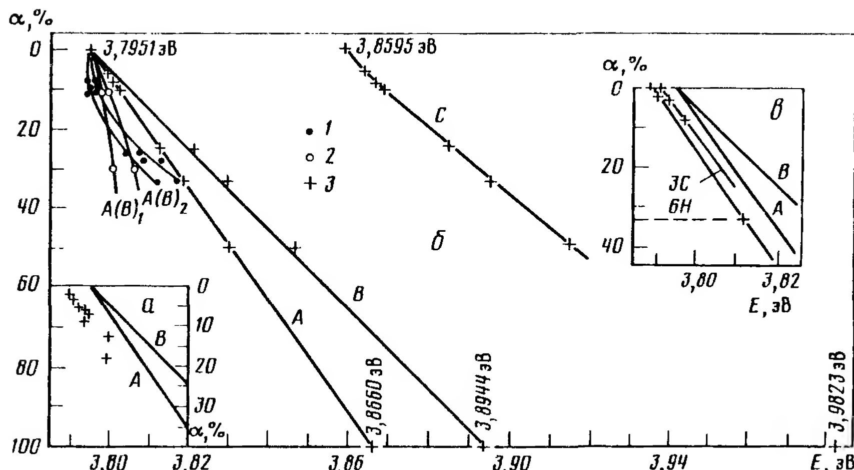


Рис. 2.8. Зависимость спектрального положения при 77 К экситонных полос отражения (n = 1) сульфида цинка от степени гексагональности α

1–3 – экспериментальные точки (*1* – из [189], *2* – из [188], *3* – из [244]); прямые линии *A* и *B* соответствуют смещению полос *A* и *B* экситонов бескислородного ZnS

и *B*-полосы имеют полуширину 1,0–1,2 нм, в то время как максимальное расстояние между ними при α = 10% в предположении линейной зависимости величины расщепления от α составляет всего 0,25 нм.

Из рис. 2.8, *а* следует, что экспериментальные точки, не попадающие на прямую, обнаруживают примерно параллельный ей ход зависимости. При этом коротковолновое смещение экситонных полос, обусловленное увеличением процента гексагональности, наблюдается и при сравнительно малых концентрациях дефектов упаковки (1–3%). Экстраполяция этой зависимости к $\alpha = 0$ дает положение экситонной *A*-полосы 3272,5 Å, т.е. полоса сдвинута в длинноволновую сторону на 6 Å по сравнению с бескислородным сфалеритом (см. табл. 2.3). Такой длинноволновый сдвиг соответствует вполне реальным концентрациям растворенного кислорода в расплавных сфалеритах порядка $(1 \div 2) \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ [176].

На рис. 2.8, *б* нанесены экспериментальные положения экситонных полос в зависимости от α по результатам табл. 2.3 и работ [188, 189]. Значения длин волн, измеренные при 4 К [188, 189], пересчитаны на 77 К. Положение *C*-экситона по литературным данным мы не приводим из-за существенного разброса экспериментальных точек. Как видно из рисунка, полученные авторами [188, 189] экситонные полосы $A(B)_{1,2}$ также смещены примерно на 5–9 Å в длинноволновую сторону от линейной зависимости $A_{экс} = f(\alpha)$ бескислородного ZnS. Разброс экспериментальных данных и отклонение результатов измерений на отдельных образцах и в этом случае, можно полагать, объясняется различным содержанием в образцах кислорода.

Для проверки этого предположения и уточнения характера зависимости $A_{экс} = f(\alpha)$ в кристаллах сфалерита с дефектами упаковки мы предприняли исследование пластически деформированных образцов. Деформация проводилась по методике [249, 250]. Деформируемые монокрис-

таллы вырезались в виде прямоугольного параллелепипеда $2 \times 2 \times 4$ мм и подвергались одноосному сжатию вдоль оси [001]. В результате в плоскостях [111] возникали максимальные сдвиговые напряжения, которые способствовали генерации и движению дислокаций. Последовательный сдвиг слоев в плоскостях плотнейшей упаковки [111] осуществлялся при напряжениях, достаточных для ликвидации всех дефектно упакованных слоев с образованием идеальной трехслойной упаковки сфалерита. Такой перестройке подвержены не только кристаллы микродвойникового сфалерита, но и все гексагональные модификации ZnS. В связи с этим были исследованы нелегированные монокристаллы $3C$ZnS, выращенные из расплава, образцы $4H$ZnS, а также легированные алюминием (10^{-4}%) и серебром (10^{-2}%) образцы $6H$ZnS. Для выяснения роли пластической деформации сравнивались спектры недеформированных кристаллов и образцов, подвергнутых сжатию на 10 и 20%.

Протекание фазового перехода и определение величины α контролировалось по рентгенограммам качания и измерениям двулучепреломления с использованием компенсатора Берека. Спектры исследовались на сколах монокристаллов. Результаты этих исследований приведены на рис. 2.8, *в*. Как видно из рисунка, при изменении α от 33,3% до 10 и 0% имеет место линейное смещение полосы отражения A-экситона, причем сдвиг наблюдается и при малых концентрациях дефектов упаковки. Для всех кристаллов с изменением α пластической деформацией экситонные полосы оказываются смещенными в длинноволновую сторону от "бескислородного" ZnS на постоянную величину, а содержание растворенного кислорода, определенное по этому сдвигу, соответствует результатам активационного анализа.

При внесении поправки, учитывающей влияние растворенного кислорода на положение полосы A-экситона, все точки совпадают с линейной зависимостью $A_{экс} = f(\alpha)$ "бескислородного" ZnS. Таким образом, результаты для образцов сфалерита с дефектами упаковки хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными на политипах ZnS (см. рис. 2.8, *б*), и дополняют эту картину в области малых значений α.

2.5. КРАЙ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Для сульфида цинка до настоящего времени отсутствуют воспроизводимые экспериментальные данные для полосы собственного поглощения [1]. На разных стадиях исследования этого соединения наличие сильного дополнительного поглощения вблизи края собственного поглощения ZnS привело первоначально к неоднозначности в определении ширины запрещенной зоны, затем с развитием теории свободных экситонов и расшифровкой структуры экситонного спектра ZnS – к отсутствию понимания природы поглощения в области 300–340 нм, ответственного за экспоненциальный "хвост" спектра; наконец, имеется существенный разброс экспериментальных данных, характеризующих форму полосы фундаментального поглощения. Нет воспроизводимости экспериментальных результатов и для коэффициентов температурного смещения экситонных спектров (или ширины запрещенной зоны) ZnS.

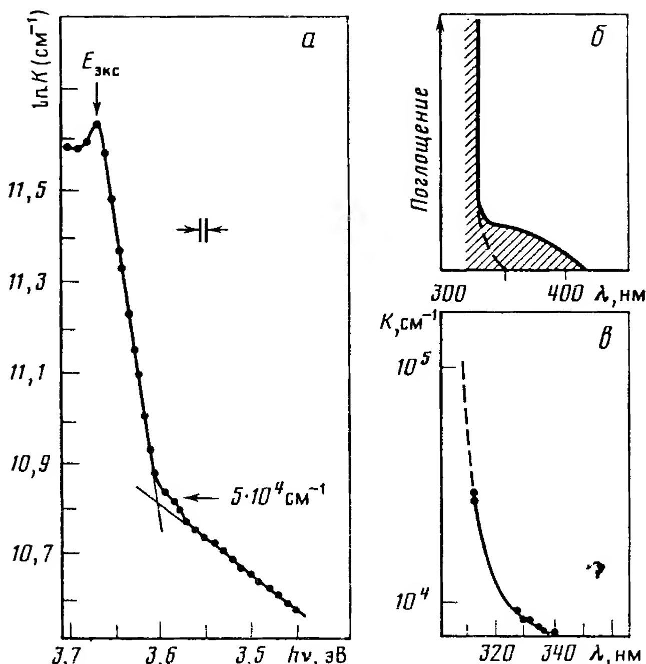


Рис. 2.9. Спектральное распределение поглощения сульфида цинка кубической модификации вблизи края фундаментальной абсорбции при 300 К по данным [130] (*а*), [255] (*б*) и [256] (*в*)

На рис. 2.9, *а* (см. также далее рис. 3.4, кривая *6*) приведено спектральное распределение поглощения ZnS при 300 К. Исследование формы края проведено на тонких слоях ZnS кубической модификации [130]. Представленные данные получены на спектрофотометре фирмы "Hitachi" по пропусканию слоев без учета отражения, поскольку в области сильного поглощения (10^4 $см^{-1}$) ошибка за счет отражения не превышает 5–10%. Кривая разбивается на два экспоненциальных участка. В предположении экспоненциальной зависимости $K = f(h\nu)$ край поглощения на коротковолновом участке определяется экситонным поглощением с участием фононов [181, 251–254]. Спектр поглощения на длинноволновом участке сложнее и зависит как от состояния поверхности слоя, определяющего величину отражения $R(\lambda)$, так и от технологии получения образцов. Для этой области промеряется эквидистантная тонкая структура с расстоянием между полосами, близким к энергии *LO*-фонона в ZnS. Спектральное положение эквидистантной серии полос позволяет приписать ее фононным повторам экситонной *А*-полосы. На некоторых слоях (~1 мкм толщиной) в этой области промеряется максимум (см. рис. 2.9, *а*), который наблюдается и при азотной, и при комнатной температурах. Он наблюдается во всех исследуемых образцах, особенно термообработанных в парах цинка, и приписывается в работе [130] присутствию в материале примеси с глубиной уровня ~0,1 эВ. В этой области спектра отмечалось и в других работах дополнительное поглощение, в частности в [255]; схема спектра погло-

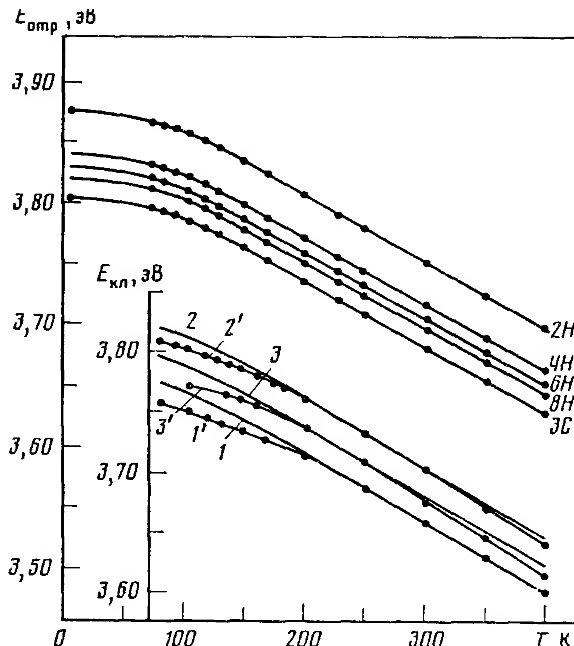


Рис. 2.10. Температурные зависимости положения экситонных A-полос в спектрах отражения $E_{отр}$ совершенных монокристаллов 3C, 8H, 6H, 4H, 2H ZnS и в спектрах катодолюминесценции $E_{кл}$ монокристаллов расплавного сфалерита, термообработанного в парах цинка (1), серы (2) и выращенного методом иодидного (900° C) газового транспорта (3)

Кривые 1, 2, 3 – расчет; 1', 2', 3' – эксперимент

щения по этим данным приведена на рис. 2.9, *б*. Позднее было показано [256], что для чистых монокристаллов ZnS дополнительное поглощение не характерно, и край их поглощения занимает более коротковолновое положение (рис. 2.9, *в*). Поскольку, согласно [257], изоэлектронные примеси дают экспоненциальный хвост на краю поглощения, то не исключено, что дополнительное поглощение может быть обязано неконтролируемому загрязнению ZnS кислородом.

Влияние кислорода может проявляться и при исследовании температурной зависимости поглощения. Согласно представлениям [258–261], изменение E_g, и следовательно $E_{экс}$, с температурой обязано как термическому расширению решетки, так и экситон-фононному взаимодействию. Расчеты для вюрцита [262] и сфалерита [7] на основании известных данных по влиянию давления на край поглощения, констант упругости и теплового расширения показали, что вклад термического расширения не превышает 20 и 10% для 2H ZnS и 3C ZnS. Развитая в [258] унифицированная теория микрополей, генерированных фононами, позволяет описать температурную зависимость $E_{экс}$:

$$E_{экс} = E_{экс}(T_1) - E_{экс}(T_2) = S\,[\mathrm{th}(h\omega/2kT_1) - \mathrm{th}(h\omega/2kT_2)], \quad (2.7)$$

$$S = \sigma_0^2 e^2\, h\, q_c^3\, (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/18\pi\omega\epsilon_0\epsilon_\infty\,\mu, \quad (2.8)$$

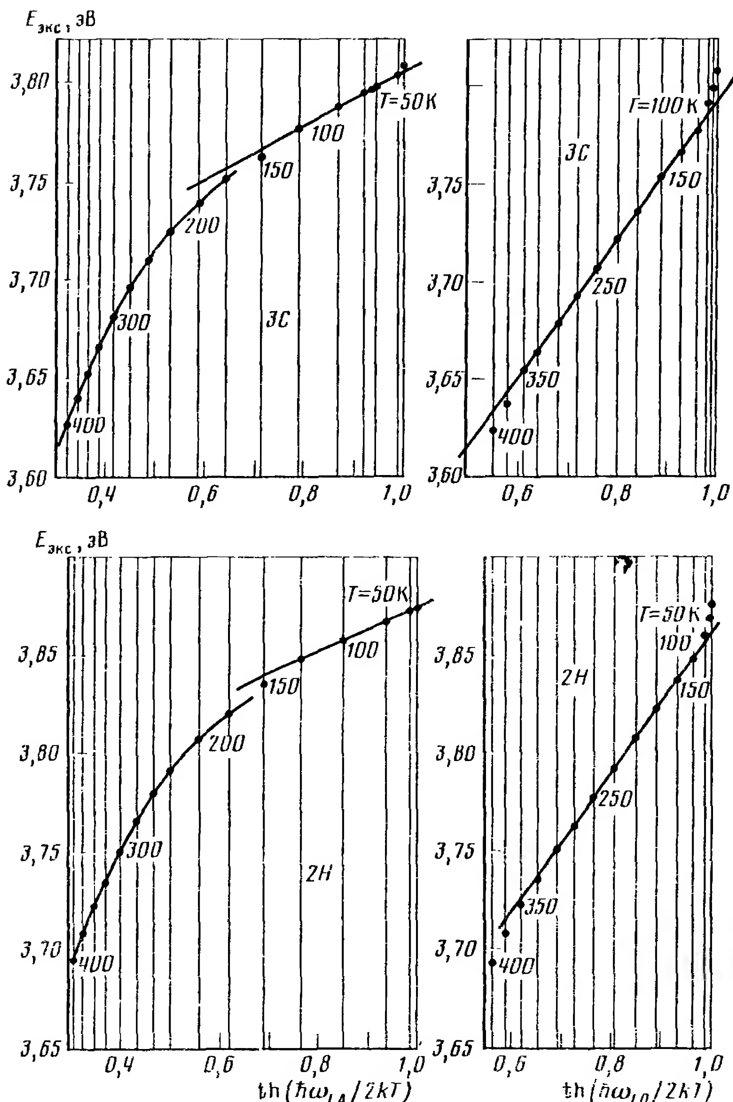


Рис. 2.11. Температурная зависимость положения экситонных A-полос отражения совершенных монокристаллов $3C$ и $2H$ сульфида цинка

где $h\omega$ – энергия фононов, участвующих в формировании края при температурном сдвиге $E_{экс}$ в интервале $T_2 - T_1$; e, h, k, T – общепринятые величины; μ – приведенная масса экситона; ϵ_0 и ϵ_∞ – статическая и оптическая диэлектрические постоянные; q_c – волновой вектор полярона; σ_0 – параметр наклона, зависящий от величины экситон-фононного взаимодействия [252, 253].

Исходя из зависимости (2.7) сложную форму кривой $E_{экс} = f(T)$ мож-

Таблица 2.5. **Спектральное положение $E_{экс}$ полосы отражения экситона A (n = 1) и ширина запрещенной зоны E_g сульфида цинка в интервале температур 4 -300 К**

Температура, К	$E_{экс}(E_g)$ для различных структур, эВ				
	3C	8H	6H	4H	2H
4	3,804				3,874
	(3,833)	(3,852)	(3,858)	(3,871)	(3,909)
77	3,795	3,813	3,819	3,831	3,866
	(3,824)	(3,843)	(3,850)	(3,863)	(3,901)
300	3,680	3,698	3,703	3,715	3,750
	(3,709)	(3,728)	(3,734)	(3,747)	(3,785)
	3,698*	3,718	3,725	3,739	3,780*

Примечание. $E_g = E_{экс} + G$, где G взято равным 29 (3C), 30 (8H), 31 (6H), 32 (4H), 35 МэВ (2H); F_{125} К соответствует 3,806 (3C); 3,822 (8H), 3,831 (6H), 3,844 (4H); 3,882 эВ (2H); β принято равным 0,346 (3C); 0,352 (2H); γ соответ-

но разложить на отдельные линейные участки, что позволяет получить дополнительные сведения о механизме экситон-фононного взаимодействия с LA- или LO-фононами решетки.

На рис. 2.10 приведены наши экспериментальные зависимости температурного сдвига экситонной A-полосы. Эти данные получены из спектров отражения для наиболее чистых по кислороду и совершенных монокристаллов. Для кубической и гексагональной модификаций спектры сняты в интервале температур 4–400 К, для политипов – 77–400 К. Как видно из рисунков, ход температурной зависимости повторяется для всех исследованных структур. Исследование порошков 2H ZnS, термообработанных в парах серы, и монокристаллов вюрцита, выращенных в H_2S, дает воспроизводимые результаты. Хорошую воспроизводимость хода кривых мы получали и для различных наиболее чистых образцов сфалерита, выращенных в гидротермальных кислых средах или в атмосфере H_2S. По сравнению с имеющимися литературными данными, в частности [7] для 3C, 2H, 4H, все кривые рис. 2.10 сдвинуты в сторону высоких энергий.

Энергии, характеризующие положение A-экситонного максимума $E_{экс}$ (n = 1), и ширина запрещенной зоны ZnS приведены в табл. 2.5. Смещение экситонной полосы в диапазоне температур 4–170 К нелинейно, и только для более высоких температур (170–400 К) наблюдается линейная зависимость с коэффициентом $K = 5{,}4 \cdot 10^{-4}$ эВ · K^{-1}. Для диапазона температур 300–400 К в случае совершенных образцов коэффициенты смещения составляют $(5–6) \cdot 10^{-4}$ эВ · K^{-1}. Для дефектных образцов, в которых можно предполагать, в частности, наличие растворенного кислорода, этот коэффициент увеличивается до $(5{,}5–7{,}2) \cdot 10^{-4}$ эВ · K^{-1}. Литературные данные для температурных коэффициентов смещения E_g в этой области также неоднозначны: $7 \cdot 10^{-4}$ [260], $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ [263] и $6 \cdot 10^{-4}$ эВ · K^{-1} [231].

Коэффициент смещения		Аналитическая зависимость $E(T)$
интервал температур, К	$K \cdot 10^{-4}$, эВ·К$^{-1}$	
4–125	2,2–2,4	$E = E_{4\,К} - \gamma[1 - \text{th}(\hbar\omega_{LA}/2kT)]$
125–300	5,4–5,5	$E = E_{125\,К} - \beta[1 - \text{th}(\hbar\omega_{LO}/2kT)]$
300–800	6,0	$E = E_{300\,К} - K\Delta T$
0–300		$E^* = E_{0\,К} - \delta T^2/(T + \alpha)$

ствует 0,128 (3*С*); 0,117 (2*Н*); звездочка обозначает данные из работы [268]: $E_{0\,К}$ – 3,811 (3*С*) и 3,880 (2*Н*); δ – $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ (3*С*) и 10^{-3} (2*Н*); α – 1050 (3*С*) и 600 (2*Н*).

На рис. 2.11 для сфалерита и вюрцита температурная зависимость положения экситонных полос представлена в координатах $E_{экс}$, $\text{th}(\hbar\omega/2kT)$. Для построения использованы энергии фононов $\hbar\omega_{LA}$, равные 23 и 22 мэВ, и $\hbar\omega_{LO}$, равные 43 и 44 мэВ, для 3*С* ZnS и 2*Н* ZnS соответственно [181, 264–266]. При этом для политипов использованы те же значения, что и для вюрцита (см. табл. 2.5), поскольку имеющийся разброс литературных данных больше, чем обусловленная различием структур энергетическая разница этих величин. Как видно из рис. 2.11 линейная зависимость, определяющая взаимодействие экситонов с *LA*-фононами, характерна в основном для низких температур до $T \leqslant 125$ К. Точки этого диапазона выпадают из линейного участка зависимости $E_{экс} = f[\text{th}(\hbar\omega_{LO}/2kT)]$, когда изменение $E = f(T)$ обязано в основном *LO*-фононам. Диапазон "средних" температур, когда справедливо еще приближение слабых полей, имеет по этим данным для совершенных кристаллов верхнюю границу ~350 К.

Теоретическая зависимость $E = f(T)$ для "высокотемпературной" области ($T > 300 \div 350$ К) получена в работах [258, 261]; выход на этот участок определяется переходом в область генерируемых *LO*-фононами сильных полей (~$4 \cdot 10^5$ В/см). Эта зависимость линейна, но характеризуется существенно бо́льшим наклоном. Аналитические выражения, описывающие все три температурных диапазона для наиболее чистых образцов, приведены в табл. 2.5. Результаты исследований дефектных образцов ZnS, полученных из расплава гидротермальным синтезом в щелочных средах, газовым транспортом, а также термообработкой в парах компонентов, представлены на рис. 2.10. Для таких кристаллов с различной предысторией мы наблюдали ряд особенностей кривой $E_{экс} = f(T)$ по сравнению с совершенными кристаллами. Прежде всего кривые $E_{экс} = f(T)$ имели существенные сдвиги и разброс по шкале энергии.

Проведенные нами исследования оптических свойств монокристаллов

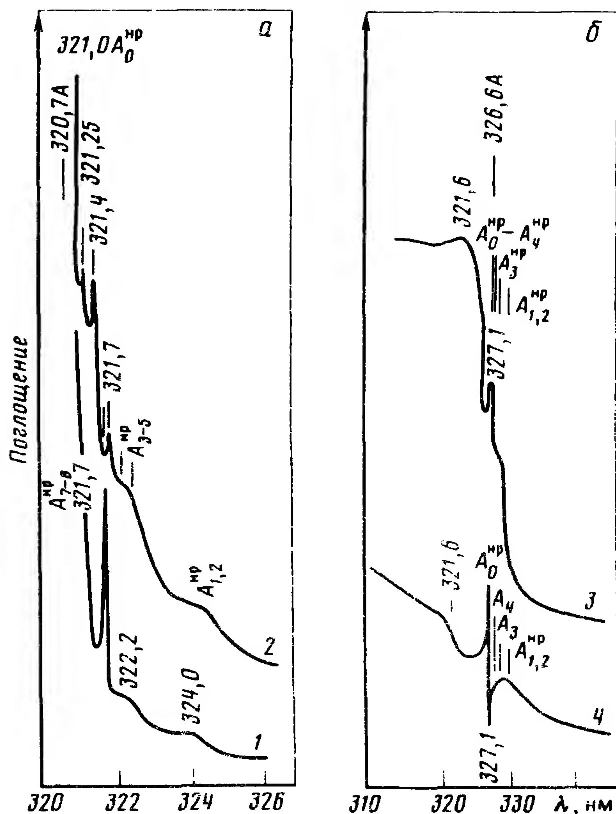


Рис. 2.12. Микрофотограммы спектров поглощения (*1–3*) и отражения (*4*) монокристаллов вюрцита (*а*) и сфалерита (*б*) при 77 К

ZnS, выращенных разными методами [183, 200–207, 242, 269–271], показали, что длинноволновые сдвиги экситонного спектра ZnS обязаны в основном различному содержанию в них растворенного кислорода, в то время как коротковолновое смещение может определяться дефектами упаковки (см. разд. 2.4). Кроме того, в области температур 170–400 К обнаруживалась в ряде случаев нелинейность и увеличение температурного коэффициента смещения от 5,4 до (6–6,5)$\cdot 10^{-4}$ эВ $\cdot$ К$^{-1}$. Линейная зависимость $E_{экс} = f[\text{th}(\hbar\omega_{LO}/2kT)]$ выявляет границу областей средних и высоких температур. Как оказалось, эта граница в присутствии кислорода или, точнее, с увеличением его концентрации смещается в сторону низких температур (от 350 до 275–300 К). Поскольку граничная температура характеризует переход от области слабых полей (до 10^4–10^5 В/см) к области сильных полей, обязанных, по данным [258, 260], *LO*-фононным колебаниям решетки, то можно заключить, что в присутствии кислорода граничная величина поля может быть достигнута при меньших температурах, что объясняется усилением экситон-фононного взаимодействия в присутствии изоэлектронной примеси [257]. В таком случае увеличе-

ние наклона кривой $E_{экс} = f[\text{th}(\hbar\omega_{LO}/2kT)]$, может быть обязано увеличению σ_0 в соотношении (2.8). Естественно, что выход на участок с большим наклоном при $T < 300$ K дает некоторое увеличение температурного коэффициента смещения полос в диапазоне 170–300 K, объясняя таким образом имеющиеся в литературе расхождения экспериментальных данных.

Не исключено также, что причиной их является возникновение связанных на кислороде экситонов. Анализ зависимости $E_{экс} = f(T)$ при низких температурах (см. рис. 2.10) показывает, что для ZnS с большой концентрацией дефектов в спектрах катодолюминесценции преобладает излучение связанных экситонов. Связанные возбуждения выявляются и при исследовании поглощения и отражения тонких и совершенных монокристаллов, выращенных из газовой фазы (рис. 2.12). Как видно из рис. 2.12, при усилении этих полос полоса свободного A-экситона отсутствует. Не исключено, что при снятии температурной зависимости $E_{экс}$ на кристаллах ZnS, содержащих кислород, промеряется не A-полоса свободного экситона, а группа перекрывающихся полос $A^{нр}$. Природа этих полос обсуждается в разд. 3.9. При температурах выше 120–125 K возможно ослабление коротковолновых полос, соответствующих центрам с малой энергией связи; при этом будут выделяться длинноволновые полосы, обязанные центрам с бóльшей энергией связи (20–40 мэВ). Возникновение связанных возбуждений в большей степени будет искажать представление о положении полосы A-экситона при высоких температурах. Аномальное изменение коэффициента температурного смещения $E_{экс}$ и разброс данных будут определяться тем, какая из полос преобладает в спектре.

В связи с возможностью возникновения связанных экситонов в табл. 2.5 для 300 K (помимо данных, полученных при изучении большого числа реальных кристаллов ZnS) приведены сведения, соответствующие, по нашим представлениям, "бескислородному" сульфиду цинка и согласующиеся с последними работами [267, 268].

Глава 3

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ КИСЛОРОДНЫМИ ЛОВУШКАМИ ВОЗБУЖДЕНИЙ

3.1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Основываясь на предположении о присутствии кислорода в сульфиде цинка, можно, как было показано выше, дать объяснение противоречивых результатов по положению полос экситонных спектров различных кристаллов. Однако в литературе этот вопрос не обсуждается. Присутствие кислорода в сульфиде цинка по литературным данным связывалось в основном с видимой областью спектра излучения: фиолетовой [210–213], сине-голубой [80, 114–116, 178, 209–212, 270, 272–283], зеленой [155, 174, 180, 209, 210, 270, 283-285] и красной [210, 286, 287].

Наиболее детально изучено зеленое свечение при контролируемом введении кислорода в ZnS. В работах [283, 284] показано, что оно возникает

при медленной кислородной активации сульфида цинка, предварительно дезоксидированного в парах серы. Возникновение зеленого свечения в ZnS объясняется [80] начальной стадией окисления сульфида цинка, на которой возможно образование ассоциатов $O - V''_{Zn}$. Большинство авторов, исследовавших самоактиваторное свечение ZnS [212, 114–116, 272–283], не исключали участие кислорода в образовании центров голубого свечения. В частности, в [277–279] показано, что при отсутствии других активаторов голубая люминесценция возникает в сульфиде цинка только с введением кислорода.

В работах [210–212] было изучено поведение голубых полос в зависимости от препаративных условий получения люминофоров, предопределяющих различное содержание кислорода в ZnS. При этом полосу 427 нм (2,91 эВ) авторы связывают со скоплениями кислорода, неравномерно распределенного в решетке ZnS, в то время как свечение 496 нм (2,5 эВ) обязано твердому раствору кислорода, равномерно распределенного в сульфиде цинка. Природа центров голубого свечения ZnS не обсуждается. С возможным присутствием в ZnS оксидных выделений авторы [210–212] связывают излучение в области 370 нм, а также фиолетовую, так называемую SAL-полосу 395 нм, и люминесценцию в красной области спектра. Красная люминесценция, по данным [210], возникает в препаратах ZnS после прокалки в атмосфере сероводорода. Для монокристаллов, выращенных из расплава, предполагается, что образования, ответствены за красное свечение, сосредоточены вблизи дислокаций и межфазных границ. Проводя аналогию между центрами красного свечения и выделениями оксида в сульфиде цинка, авторы работы [286] отмечали, что центры красного свечения не могут быть тривиально сопоставлены со спектром ZnO.

Фиолетовая SAL-люминесценция сульфида цинка приписывается [210–214] краевому спектру оксидных образований. Согласно работе [288], краевое свечение ZnO лежит в более длинноволновой области, поэтому SAL-полоса не может быть краевым свечением ZnO. Исследование ультрафиолетовой области спектра люминесценции при контролируемом введении кислорода в ZnS было проведено авторами [155]. В излучении полученных ими препаратов сульфида цинка, содержащих до 1 мол. % растворенного ZnO, при 83 К преобладала полоса 364 нм. Выделения фазы ZnO по данным рентгеноструктурного анализа и спектрам отражения для таких образцов не были обнаружены, и полоса была интерпретирована как излучение твердого раствора ZnS · O.

В спектрах отражения тех же образцов наблюдалось аномально большое (0,16 эВ) длинноволновое смещение края поглощения ZnS при растворении в нем оксида. Растворение серы в ZnO давало столь же существенные (порядка 0,12 эВ) длинноволновые сдвиги края поглощения оксида. Полученные экспериментальные результаты не могут быть объяснены тривиально, так как изменение ширины запрещенной зоны из-за образования твердых растворов ZnS–ZnO должно быть существенно меньше наблюдаемого смещения края поглощения. Для объяснения этого было высказано предположение, что вблизи валентной зоны ZnS образуются дискретные уровни кислорода с глубиной 0,1 эВ, которая была определена по смещению края поглощения. В местах локализации кислорода

эти примесные уровни участвуют в поглощении, в то время как в целом для кристалла ширина запрещенной зоны не меняется.

Результаты исследований [153, 199, 213, 269, 270] указывали на существенное влияние растворенного кислорода на ультрафиолетовый узколинейчатый спектр ZnS в краевой области, помимо проявления ZnO · S-фазы в излучении 395 нм [202, 214]. При этом наблюдались дополнительные полосы поглощения при 77 К [153], в частности сплошное поглощение до 335 нм для сфалерита. В излучении для таких образцов была обнаружена серия полос с головной линией 335 нм [117]. Обнаружено усиление интенсивности краевого спектра в области 340–350 нм при активации кислородом в процессе облучения нейтронами [199] и наряду с этим длинноволновые сдвиги всего спектра люминесценции ZnS при возможном увеличении в кристаллах концентрации растворенного кислорода [213].

3.2. ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИМЕСИ КАК ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА ВОЗБУЖДЕНИЙ

Кислород, замещая серу в узлах решетки ZnS, является изоэлектронной примесью. Представления об изоэлектронных примесях в настоящее время получили развитие в ряде отечественных работ [181, 257, 289–291] по щелочно-галлоидным кристаллам и в работах, выполненных для соединений A^3B^5 [181, 292–305]. Соединения A^2B^6 в этом плане мало исследованы.

Понятие "изоэлектронная примесь" включает сходство электронной структуры остова примесного атома и его валентной оболочки с электронной структурой замещаемого атома матрицы, а также одинаковый заряд их (изовалентность). Это полностью изоэлектронная примесь. Если у примесного атома и замещаемого им атома совпадает электронная структура только остова или только валентной оболочки, то примесь классифицируют как частично изоэлектронную. Изоэлектронная примесь не заряжена по отношению к матрице, но вносит в решетку матрицы локальную деформацию. Силами короткодействующего потенциала сильно локализованной потенциальной ямы около примесного атома изоэлектронная примесь может захватывать свободные носители.

Полностью изоэлектронная примесь дает минимальные возмущения. С увеличением различий в строении внешних электронных оболочек между примесью и замещаемым атомом матрицы (при гетеровалентном замещении) увеличивается энергия связи с центром. В этом случае возможен переход к ситуациям, которые правильнее рассматривать как внутрицентровые возбуждения. В реальных кристаллах целый ряд эффектов влияет на глубину и форму потенциальной ямы (величина деформации, потенциал остова замещаемого атома, спин-орбитальное расщепление, эффект Яна–Теллера, поляризуемость, дополнительное расщепление энергетических уровней, экранировка носителями). Учесть все эти эффекты сложно, поэтому строгой теории для расчета эффективного потенциала изоэлектронной примеси нет. В полупроводниках с ковалентной связью в качестве меры степени деформации, определяющей энергию связи на изоэлектронной примеси, принимают разность электроотрицательностей.

Захват экситона на таких центрах возможен только в том случае, если вносимое ими возмущение превышает некую критическую величину. Образование достаточно глубокой деформационной ямы, необходимой для захвата возбуждений, возможно почти исключительно для изоэлектронных примесей. Это объясняется тем, что только изоэлектронная примесь может удержаться в узле решетки при большой разнице электроотрицательностей и размеров примеси и замещаемого атома. Для неизоэлектронных примесей различие в строении внешних электронных оболочек при большой разнице электроотрицательностей и размеров приведет к несовместимости такой примеси с матрицей. По этой причине неизоэлектронные примеси обладают большой подвижностью (если размеры примеси малы), имеют очень малую растворимость, а твердые растворы с их участием неустойчивы.

При образовании захваченного экситона на изоэлектронной примеси предполагается следующий механизм. Если примесь относится к одной и той же подгруппе таблицы Менделеева, но имеет порядковый номер меньше порядкового номера замещаемого атома, то сродство ее к электрону больше и изоэлектронная примесь захватывает электрон из решетки матрицы (изоэлектронный акцептор), а затем получивший заряд дефект присоединяет за счет сил кулоновского притяжения второй носитель заряда противоположного знака. Образуется связанный на изоэлектронной примеси экситон [294, 295]. При введении в кристалл изоэлектронной примеси с бóльшим порядковым номером, чем замещаемый атом (изоэлектронный донор), первоначальным актом считается захват дырки. Возможны и другие механизмы захвата экситона на центрах [257], в частности релаксация свободного экситона на изоэлектронной примеси.

В настоящее время установлена возможность образования захваченных возбуждений в кристаллах как на катионных, так и на анионных изоэлектронных примесях. Мы рассматриваем только случаи анионного замещения в связи с изучением системы ZnS · O.

Экспериментальные доказательства существования захваченных возбуждений при изовалентном анионном замещении получены для следующих систем на основе A^3B^5 : GaP · N [294–296], GaP · Bi [297–300]; GaAs · · P [302]; GaP · Sb [303], а также на основе A^2B^6: ZnTe · O [294, 299, 306]; CdS · Te [305, 307]; ZnS · Te [304, 308, 309]; CdS · Se · Te [162]. Согласно этим исследованиям, в излучении и поглощении таких систем наблюдаются полосы, соответствующие захваченным на изоэлектронной примеси экситонам. Для образования таких состояний разность электроотрицательностей пары S–Se, равная 0,1 эВ, еще мала, но достаточной оказывается величина 0,4 эВ пары S–Te (табл. 3.1). Энергия связи экситона и степень деформации матрицы вблизи изоэлектронной примеси могут быть различными. Например, энергия связи экситона на изолированных изоэлектронных донорах в GaP · Sb равна 0,012 эВ [303], а в GaP · Bi – 0,107 эВ [297]. Энергия связи экситона, связанного на изоэлектронном акцепторе – азоте в GaP, составляет 0,021 эВ [292], а захваченного кислородом в ZnTe – 0,4 эВ [299].

Если предельная растворимость примеси в матрице сравнительно мала, как, например, для O в ZnTe или Bi в GaP порядка 10^{17} $см^{-3}$ [306], то связывание экситона наблюдается только на преобладающих изолирован-

Таблица 3.1. **Сравнительные характеристики электронных аналогов подгруппы VI B и соединений A^2B^6 на их основе [1, 34, 310–313]**

Элемент, соединение	Ионный радиус, Å ($K = 4$)	Атомный радиус, Å	Электроотрицательность, эВ	Ширина запрещенной зоны (77 К), эВ	Вклад ионной связи, %
O	1,28	0,66	3,5	–	–
S	1,78	1,04	2,5	–	–
Se	1,81	1,14	2,4	–	–
Te	1,98	1,32	2,1	–	–
Zn	0,78	1,31	1,5	–	–
ZnO	–	–	–	$3{,}4_w$	82_w
ZnS	–	–	–	$3{,}82_s$	40_s
				$3{,}9_w$	48_w
ZnSe	–	–	–	$2{,}8_s$	33_s
ZnTe	–	–	–	$2{,}4_s$	16_s

ных изоэлектронных центрах. При растворимости примеси $> 10^{18}$ $см^{-3}$ возможно взаимодействие между изоэлектронными центрами с образованием парных дефектов в пределах одной или двух элементарных ячеек. Такое положение имеет место в системе GaP · N с предельной растворимостью азота 0,1 мол.% [292]. Для этих кристаллов при концентрации азота $\geqslant 10^{19}$ $см^{-3}$ наблюдается многополосчатый спектр в поглощении и излучении, обязанный экситонам, связанным не только на изолированных атомах N, но и на сложных NN-центрах (рис. 3.1), Степень локальной деформации и энергия связи экситона на сложных NN-центрах возрастает с уменьшением расстояния между примесными анионами в паре. Пары изоэлектронной примеси в ближайших узлах решетки создают максимальные локальные деформации, и им соответствуют наибольшие энергии связи, поэтому $NN_{1,2}$ (см. рис. 3.1) ограничивает спектр изоэлектронной примеси с длинноволновой стороны. С увеличением расстояния между атомами изоэлектронной примеси в парах энергия связи экситонов на них уменьшается и дискретные полосы переходят в сплошной спектр, простирающийся в коротковолновую область до положения полосы изолированных N-центров. С увеличением концентрации примеси $> 10^{19}$ $см^{-3}$ полосы излучения, соответствующие изолированным ловушкам, могут отсутствовать, поскольку излучение в этом случае более эффективно осуществляется через уровни пар [295]. Возбуждение передается к сложным центрам либо путем миграции экситона к центрам с бóльшей энергией связи (прыжковый механизм) [295, 307], либо посредством резонансной передачи энергии [308, 309].

Изоэлектронные центры активно взаимодействуют с колебаниями решетки – около 90% интенсивности отдельных полос приходится на фононные сателлиты (рис. 3.2). Это приводит к тому, что максимумы суммарных широких полос поглощения и излучения могут быть существенно смещены спектрально. Такой сдвиг свидетельствует о сильной электронно-колебательной релаксации соответствующих возбуждений.

При энергиях связи, много бóльших, чем связь экситонов в GaP · N,

Рис. 3.1. Спектры излучения при 4,2 К (*а*), поглощения при 1,6 К (*б*), сопоставление экспериментальных результатов с расчетом (*в*) и схема энергетических уровней связанных на азоте экситонов (*г*) в GaP · N [292–293] (в скобках – энергии связи в мэВ)

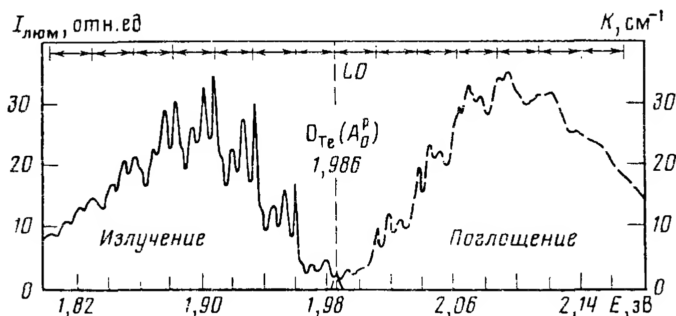
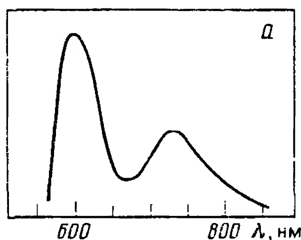


Рис. 3.2. Спектры излучения и поглощения экситонных ловушек O_{Te} в теллуриде цинка при 20 К [306]

бесфононная линия в спектрах не наблюдается, велики стоксовы сдвиги и полуширины полос, захваченных на изоэлектронной примеси экситонов. Все это характерно для внутрицентровых возбуждений. В частности, для CdS, легированного теллуром, полуширина полос излучения экситонов, захваченных центрами, при 4 К составляет 0,2 эВ (рис. 3.3,*а*), для



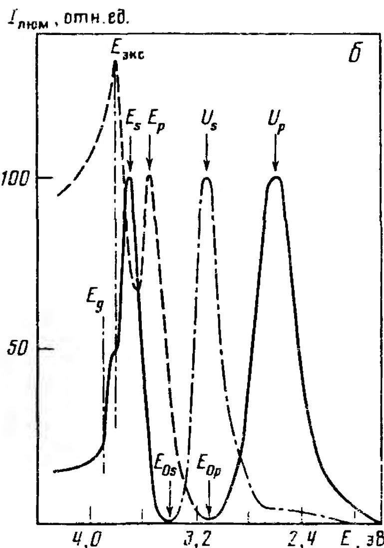


Рис. 3.3. Спектры при 4 К монокристаллов CdS · Te (*а*) и ZnS · Te (*б*)

U – полосы излучения; *E* – полосы возбуждения; E_0 – положение бесфононных линий изолированных атомов Te и ближних пар Te–Te (E_{0s} и E_{0p} соответственно) [307, 309]

ZnS · Te – ~0,25 эВ (рис. 3.3,*б*) в отличие от GaP · N (см. рис. 3.1), где полуширина полос не превышает сотых долей электрон-вольта. Возникновение таких спектров свидетельствует об изменении энергии связи экситона при его релаксации на примеси; в частности, для CdS · Te и ZnS · Te спектры свидетельствуют о возникновении релаксированных состояний, радиус которых, по-видимому, существенно меньше, чем свободного экситона.

3.3. КИСЛОРОД КАК ИЗОЭЛЕКТРОННАЯ ПРИМЕСЬ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Можно заключить, что кислород в ZnS является полностью изоэлектронной примесью. Разность электроотрицательностей для пары O–S является наибольшей (см. табл. 3.1) по сравнению с другими парами изовалентного анионного замещения в халькогенидах цинка. Резкий скачок свойств при переходе к кислороду в ряду O, S, Se, Te проявляется и в изменении эффективных радиусов анионов (см. табл. 3.1), а также в протяженности области гомогенности твердых растворов ZnS–ZnO, ZnS–ZnSe, ZnS–ZnTe (см. табл. 1.4). Если для системы ZnS–ZnO она оказывается минимальной и составляет 0,8–1,2 мол.% для ZnS · O и 0,3 мол.% для ZnO · S, то в системе ZnS–ZnTe достигает 8–20 мол.% в случае ZnS · Te и 27 мол.% в случае ZnTe · S; в системе ZnS–ZnSe наблюдается неограниченная растворимость.

Соответственно меняется и тип химической связи в ряду ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe. Согласно [312, 314], с переходом к легкополяризующимся анионам с большим эффективным радиусом доля ионной связи в A^2B^6 закономерно уменьшается (см. табл. 3.1). Уменьшение вклада ионной связи в соединениях A^2B^6 приводит к тому, что устойчивой структурой вместо вюрцитной становится структура сфалерита. Так, если для ZnTe

и ZnSe стабильна в основном кубическая модификация [34], а для ZnS характерны обе структуры, то ZnO способен кристаллизоваться только в структуре вюрцита. При этом переход к ZnO от халькогенидов сопровождается искажением гексагональной плотной упаковки вюрцита с уменьшением c/a от 1,63 до 1,60. Кристаллохимическое несоответствие в системе ZnS–ZnO усугубляется для сфалерита бо́льшей величиной ковалентной составляющей связи по сравнению с вюрцитом, что объясняет меньшую растворимость ZnO в сфалерите, чем в вюрците (см. табл. 1.4).

Таким образом, сравнительный анализ кристаллохимических особенностей системы ZnS–ZnO и систем с анионным замещением на базе других соединений A^2B^6 (см. табл. 1.4, 3.1) или A^3B^5 позволяет предполагать следующее. Кислород должен давать в ZnS центры захвата электронных возбуждений (экситонов), так как разница электроотрицательностей и эффективных радиусов в этом случае даже больше, чем в системе ZnS · Te и сравнима с ZnTe · O. При сравнительно большой растворимости кислорода в сульфиде цинка возможен захват экситонов не только на изолированных атомах примеси O_S, но и на парах атомов O_S–O_S.

Наиболее близким изоэлектронным аналогом ZnS · O следует признать GaP · N [295, 314]. Принадлежность сульфида цинка и фосфида галлия к одному изоэлектронному ряду определяет однотипность структур (сфалерит) и почти одинаковые параметры элементарной ячейки – 0,541 нм для ZnS и 0,544 нм для GaP. Азот и кислород существенно отличаются по свойствам от последующих элементов своих подгрупп периодической системы. В связи с этим N и O имеют примерно одинаковую разность электроотрицательностей и эффективных радиусов по сравнению с фосфором и серой, проявляя по отношению к ним в решетках GaP и ZnS акцепторные свойства. Следует ожидать в связи с этим аналогию в структуре спектров изоэлектронной примеси в этих кристаллах.

Однако при растворимости примеси $> 0{,}1$ мол.%, как это имеет место для кислорода в ZnS, зависимость концентрации изолированных и парных центров от общей концентрации примеси в ZnS · O должна быть более сложная, чем в GaP · N.

Согласно статистике, концентрация изолированных центров (обозначим их A_0) может быть определена в зависимости от общего содержания примеси C как

$$[A_0] = C(1 - C)^{n_0}, \qquad (3.1)$$

а для парных центров (обозначим их $A_1, A_2, ..., A_j$) как

$$[A_j] = mC^2(1 - C)^{n_j - 1}, \qquad (3.2)$$

где n_j – число не занятых примесью анионных узлов решетки сфалерита в области локализации возбуждения; m – число эквивалентных пар, соответствующих одному и тому же расстоянию между изолированными атомами кислорода в паре; C – безразмерная величина концентрации (мольные доли) кислорода в ZnS.

Обе функции, определяемые соотношениями (3.1) и (3.2), проходят через максимум при изменении C:

$$C_{max}^{A_0} = 1/(n_0 + 1), \qquad (3.3)$$

$$C_{max}^{A_j} = 2/(n_j + 2). \qquad (3.4)$$

Это означает, что отдельные группы полос кислородных ловушек возбуждения должны быть наиболее интенсивны при определенных концентрациях кислорода в ZnS.

Согласно работам [290, 291], можно предполагать, что захваченные различными кислородными ловушками возбуждения могут релаксировать. В этом случае кислород в ZnS должен давать две группы возбужденных состояний – нерелаксированные и релаксированные. Представление о нерелаксированных состояниях близко к понятию связанного экситона. Поэтому иногда мы для краткости будем пользоваться термином – связанный экситон. Нерелаксированные состояния, по-видимому, дают спектры, подобные узкополосным спектрам N в GaP [294]. При описании релаксированных состояний не вполне корректно использовать представление об экситоне. Это особенно относится к релаксированным состояниям, дающим широкополосное излучение в области спектра, соответствующей люминесценции ZnS на глубоких центрах. Аналогичными свойствами обладают описанные в литературе изоэлектронные центры кислорода в ZnTe, теллура в CdS и ZnS, дающие широкие полосы излучения (см. рис. 3.2 и 3.3).

Для того чтобы различать релаксированные и нерелаксированные состояния при захвате возбуждения одним и тем же кислородным центром в ZnS, введем обозначения: $A_0^{нр}$, $A_1^{нр}$, $A_2^{нр}$, $A_3^{нр}$, ..., $A_j^{нр}$ – для нерелаксированных состояний и $A_0^{р}$, $A_1^{р}$, $A_2^{р}$, $A_3^{р}$, ..., $A_j^{р}$ – для релаксированных состояний. Эти обозначения будем использовать в дальнейшем. Свободный A-экситон будем оговаривать специально.

Идентификацию полос спектра релаксированных и нерелаксированных состояний на кислородных ловушках возбуждений проведем на базе наших экспериментальных данных, так как теоретический расчет подобных спектров в настоящее время отсутствует [293, 315].

3.4. РЕЛАКСИРОВАННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА КИСЛОРОДНЫХ ИЗОЛИРОВАННЫХ ЦЕНТРАХ И ДАЛЬНИХ ПАРАХ

Возникновение этих полос следовало ожидать (см. разд. 3.2) в краевой области спектра ZnS при сравнительно малых концентрациях кислорода. Для получения образцов ZnS · O с малым контролируемым содержанием растворенного кислорода порядка $10^{-2} < [O_S] < 10^{-1}$ мол.% нами использовалось газофазное соосаждение ZnS и ZnO на ориентирующие подложки в вакууме и выращивание из расплава с изменением уровня легирования. Газофазное соосаждение, как известно [79], дает наилучшие результаты для гомогенизации твердых растворов на основе разлагающихся соединений A^2B^6, компоненты которых значительно отличаются по величине давления паров компонентов. При достаточно высокой температуре испарения и скорости осаждения этот метод позволяет получить паровую фазу, состав которой приближается к составу испаряемой навески исходного материала.

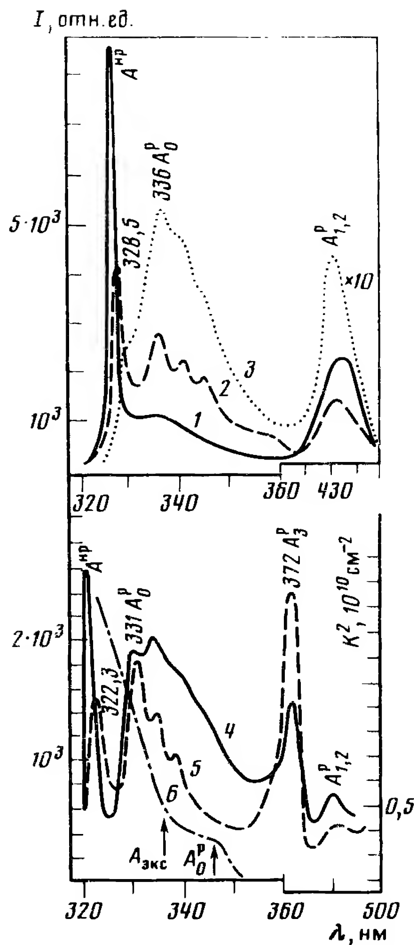
Варьирование технологических условий осаждения (температуры испарителя от 950 до 1080 °С и подложки в пределах 220–700 °С) позволило нам получить конденсаты ZnS · O с различными отклонениями со-

держания кислорода от заданного в исходном материале. Осаждение производилось в квазизамкнутом объеме при ваккууме 10^{-5} торр из порошка I типа с содержанием $[O]_{общ} \approx 0,4$ мол.% (характеристика порошков I и II типов дана в разд. 4.1). Использование ориентирующих слюдяных подложек позволяло растить слои при достройке плоскостей плотнейшей упаковки (111) параллельно подложке для сфалерита и (0001) для вюрцита. По литературным данным [316], контакт плоскостей халькогена с газовой фазой облегчает адсорбцию кислорода. Судя по электронограммам [317], по ориентации и степени совершенства структуры полученные нами образцы приближаются к монокристаллическим. Содержание растворенного кислорода в слоях толщиной 0,3–3 мкм по данным рентгеноструктурных исследований варьировалось в пределах от ~0,06 до 0,3 мол.%. Кристаллическая структура исследовалась на дифрактометре, электронном микроскопе и дебаевским методом [317].

На рис. 3.4 приведены спектры катодолюминесценции полученных слоев при 80 К. В случае оптимальных пересыщений (температура испарителя $T_{исп} = 980$ °C) на нагретых до 415 °C подложках растут весьма совершенные слои сфалерита. Их спектр (кривая *1*) представлен в основном $A^{нр}$-полосой катодолюминесценции 327,3 нм; положение ее в спектрах отражения 326,7 нм. Мы априори предполагаем, что A-экситонная полоса в присутствии кислорода в концентрации $\geq 10^{19}$ см$^{-3}$ может определяться не свободным, а связанным на кислородных ловушках экситоном, или нерелаксированными возбужденными состояниями (см. разд. 3.9).

С увеличением скорости переноса при напылении ($T_{исп} = 1000$ °C) в слоях возрастает содержание растворенного кислорода до 0,1–0,2 мол.%. Одновременно $A^{нр}$-полоса катодолюминесценции смещается до 328,5 нм. При $[O_S] \geq 0,1$ мол.% в излучении появляется ярко выраженная серия эквидистантных полос с головной линией 336 нм и LO-повторами (см. рис. 3.4, кривая *2*). Обозначим ее $A_0^р$. Эта группа полос растет по интенсивности с увеличением $[O_S]$ в слоях. Энергетический зазор между полосами $A_0^{нр}$ и головной линией $A_0^р$-серии составляет ~0,09 эВ. При концентрациях растворенного кислорода ≥ 2 мол.% на эту серию с длинноволновой стороны накладываются перекрывающиеся с ней дополнительные полосы свечения в области 340–350 нм (см. рис. 3.4, кривая *3*).

Те же изменения спектров излучения можно наблюдать для кристаллов гексагональной фазы, выращенной на нагретых до 650 °C подложках. В этих условиях при малых концентрациях O_S растут слои сложного фазового состава из-за совместной кристаллизации вюрцита и сфалерита и свечение сфалерита в краевой (335–350 нм) области частично перекрывает спектр вюрцита (см. рис. 3.4, кривая *4*). Но в отдельных случаях удается избежать присутствия $3C$ZnS и получать гексагональные слои, как это следует, в частности, из их электронограмм. По данным дебаевских исследований, гексагональные слои $2H$ZnS, как правило, содержат несколько бóльшие концентрации растворенного кислорода. В спектрах катодолюминесценции гексагональных слоев при $[O_S] \geq 0,1$ мол.% возникает аналогичная $3C$ZnS серия эквидистантных полос с LO-повторами и головной линией 331,0 нм (кривая *5*). Энергетический зазор между головной линией $A_0^р$-серии и $A_0^{нр}$-полосой для гексагональной структуры составляет ~0,085 эВ. Эта группа полос $2H$ZnS, как и для $3C$ZnS, рас-



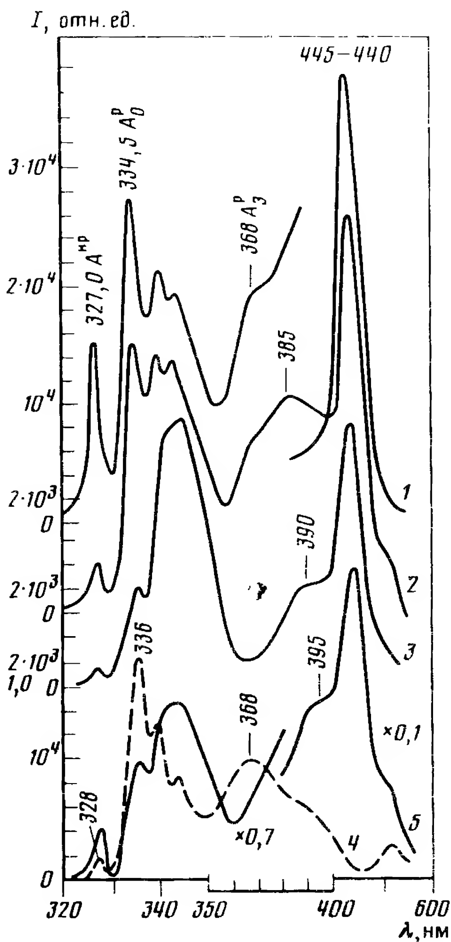


Рис. 3.4. Спектры катодолюминесценции при 80 К слоев $3C$ ZnS (*1*–*3*) и $2H$ ZnS (*4*, *5*), полученных методом газофазной эпитаксии, а также спектр поглощения пленки сфалерита при 300 К (*6*)

Рис. 3.5. Спектры катодолюминесценции при 80 К монокристаллов сфалерита, выращенных из расплава со скоростями вытягивания 5 (*1*), 10 (*2*), 20 мм/ч (*3*) и с добавкой в расплав окиси цинка в количестве 0,5 (*4*) и 2 мол.% (*5*)

полагается в более коротковолновой области, чем известное из литературы свечение донорно-акцепторных пар [149].

Возвращаясь к рассмотренным ранее (см. рис. 2.6) спектрам катодолюминесценции политипов ZnS, можно видеть, что аналогичные группы полос, отстоящие от $A^{нр}$ примерно на 0,085 эВ, характерны и для других гексагональных структур ZnS, содержащих растворенный кислород в концентрациях 0,1–0,2 мол.%. Изменение спектров катодолюминесценции ZnS · O при увеличении содержания растворенного кислорода примерно до 10^{20} см$^{-3}$ мы наблюдали также на монокристаллах, выращенных из рас-

плава (рис. 3.5). Содержание кислорода в таких образцах варьировалось как путем изменения скорости вытягивания, так и прямым легированием расплава оксидом цинка (коэффициент распределения K_0, по нашим данным, для кислорода в ZnS соответствует ~0,1). Как известно, увеличение скорости роста влияет на эффективный коэффициент распределения примеси между твердой и жидкой фазами в сторону его увеличения. Действительно, мы наблюдали при максимальных скоростях вытягивания (20 мм/ч) такие же изменения в спектрах катодолюминесценции (кривая *3*), как и при добавках ZnO в расплав (кривая *5*). Общее содержание кислорода в сфалерите, выращенном при повышенных скоростях вытягивания из расплава, порядка 2 мол.%. Такое содержание кислорода приближается к предельной растворимости его в ZnS вблизи температуры плавления (см. гл. 1). Добавки ZnO > 0,5 мол.% (кривая *5*) вносят существенную дефектность и приводят к выделению оксида как фазы. В этих случаях возникают полосы в области 380–415 нм.

В кристаллах, соответствующих спектрам *1–3* концентрация растворенного кислорода сравнительно низкая и изменяется со скоростью вытягивания в небольших пределах (0,2–0,4 мол.%). Для них, как видно из рис. 3.5, с увеличением содержания кислорода усиливается по относительной интенсивности $I(A_0^p)/I(A^{нр})$ серия A_0^p, положение головной линии которой для этих образцов с дефектами упаковки соответствует 335 нм. Кроме того, появляются и усиливаются компоненты спектра в области 340–350 нм. Они разрешаются у совершенных по структуре кристаллов на отдельные полосы или группы полос, положение которых зависит от содержания кислорода в образцах. При повышенной концентрации O_S полосы в области 340–350 нм перекрываются и сливаются в одну с максимумом 345 нм (см. рис. 3.5, кривая *3*). Группа полос 340–350 нм (обозначим ее A_j^p) соответствует области основного краевого спектра люминесценции ZnS, где проявляется и свечение донорно-акцепторных пар.

Для расплавных сфалеритов с концентрацией O_S около 10^{20} см$^{-3}$ в излучении устойчиво отмечается полоса 368 нм (рис. 3.5, кривые *1, 2, 4*), что, однако, не коррелирует с возникновением выделений ZnO в монокристаллах (см. гл. 4). Полоса присуща твердому раствору ZnS · O [155] и исчезает с появлением оксида как фазы. При прямом легировании расплава оксидом цинка (см. рис. 3.5, кривая *4*) можно добиться усиления относительной интенсивности полосы 368 нм путем повышения концентрации растворенного кислорода в сфалерите. Однако при этом усиливается также свечение A_0^p, что, по-видимому, связано с неоднородностью расплавных сфалеритов (описанной в разд. 5.2). Эта же неоднородность проявляется и при усилении оксидных полос (см. рис. 3.5, кривая *5*).

Сложное поведение полос A^p в области спектра 340–400 нм может быть понято на основе модели кислородных ловушек возбуждения в ZnS. Действительно, рассмотренные спектры уже позволяют выделить три основные группы кислородных полос в ZnS. Наиболее коротковолновая A_0^p-серия, проявляющаяся при самых малых концентрациях растворенного кислорода $1 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ в спектрах кристаллов всех модификаций, полученных различными методами [183, 198–313], и отстоящая примерно на 0,1 эВ от *A*-экситона ZnS, обусловлена состояниями, релаксированными на изолированных атомах кислорода O_S (см. далее табл. 3, 4). Группа близко распо-

ложенных и перекрывающихся полос в области 340–350 нм, непосредственно примыкающая с длинноволновой стороны к A_0^p-серии, обусловлена релаксированными состояниями A_j^p при $j \geqslant 4$ на дальних O_S–O_S-парах. Проявление той или иной группы полос спектра дальних пар определяется изменениями концентрации O_S, присутствием дефектов упаковки, на которых, по-видимому, реализуются дальние связи и т.п. И наконец, полоса 368 нм, соответствующая весьма интенсивной A_3^p-компоненте кислородного спектра, обусловлена "средними" парами – соседями третьей координационной сферы. Расстояние между атомами O_S для этих пар существенно отличается от расстояния в "ближних" парах ($A_{1,2}^p$), а также дальних парах (A_4^p), как видно из табл. 3.4. В связи с этим и положение полосы A_3^p в спектре катодолюминесценции отделено значительным энергетическим интервалом от ближайших компонент.

Конкуренция этой полосы 368 нм со спектром дальних пар 340–350 нм при изменении [O_S] объясняется следующим. При увеличении содержания растворенного кислорода 0,2–0,4 мол.% в ZnS максимум полосы 340–350 нм смещается в длинноволновую сторону из-за увеличения числа дальних пар O_S–O_S с меньшими расстояниями между атомами кислорода O_S в паре. Дальнейшее увеличение концентрации растворенного кислорода приводит к образованию средних пар, при этом в катодолюминесценции возникает составляющая A_3^p 368 нм, а спектр дальних пар пропадает из-за уменьшения их концентрации. Распад и расслоение системы ZnS–ZnO с выделением фазы оксида (см. гл. 5) резко снижает концентрацию растворенного кислорода в основном объеме решетки ZnS. Тогда одновременно с появлением полос ZnO · S (в области 380–400 нм) усиливается спектр дальних пар (область 340–350 нм).

Рассмотренные группы полос кислородных ловушек возбуждения присутствуют в спектрах поглощения и катодолюминесценции почти всех видов монокристаллов ZnS, выращенных различными методами. На рис. 3.6 приведены спектры монокристаллов, выращенных из расплава (*а*), в сравнении со сфалеритами, полученными другими методами: из газовой фазы (*б*) и гидротермальным синтезом (*в*). Для первой группы образцов приведены наиболее характерные спектры кристаллов с содержанием кислорода 0,2 (*1*); 0,4 (*2*) и 0,6 мол.% (*3*). Монокристаллы, выращенные из газовой фазы, представлены образцами, полученными методом пересублимации (*б*, кривые *1*), по Пайперу, с добавкой кислорода в газовую среду (*б*, кривые *2*) и иодидным транспортом (*б*, кривые *3*). Методика гидротермального синтеза представлена образцами, выращенными в щелочной (*в*, кривые *2*) и кислой (*в*, кривые *1*) средах. Спектры 2 и 2′ соответствуют разным участкам кристаллов.

Релаксированные состояния на центрах кислорода проявляются также в спектрах поглощения и отражения этих образцов. В отличие от бескислородного сульфида цинка при [O_S] $\geqslant$ 0,1 мол.% в *3C* ZnS возрастает дополнительное поглощение с длинноволновой стороны от края фундаментального поглощения и возникает резкий длинноволновый край 335 нм. Это дополнительное поглощение с увеличением [O_S] усиливается, а затем край смещается до 340–350 нм. Экситонная $A^{нр}$-полоса в отражении (поглощении) при этом сохраняется. По спектрам отражения видно уширение, размытие и длинноволновое смещение $A^{нр}$-полосы при последовательном сдвиге края до 335 нм или 350 нм.

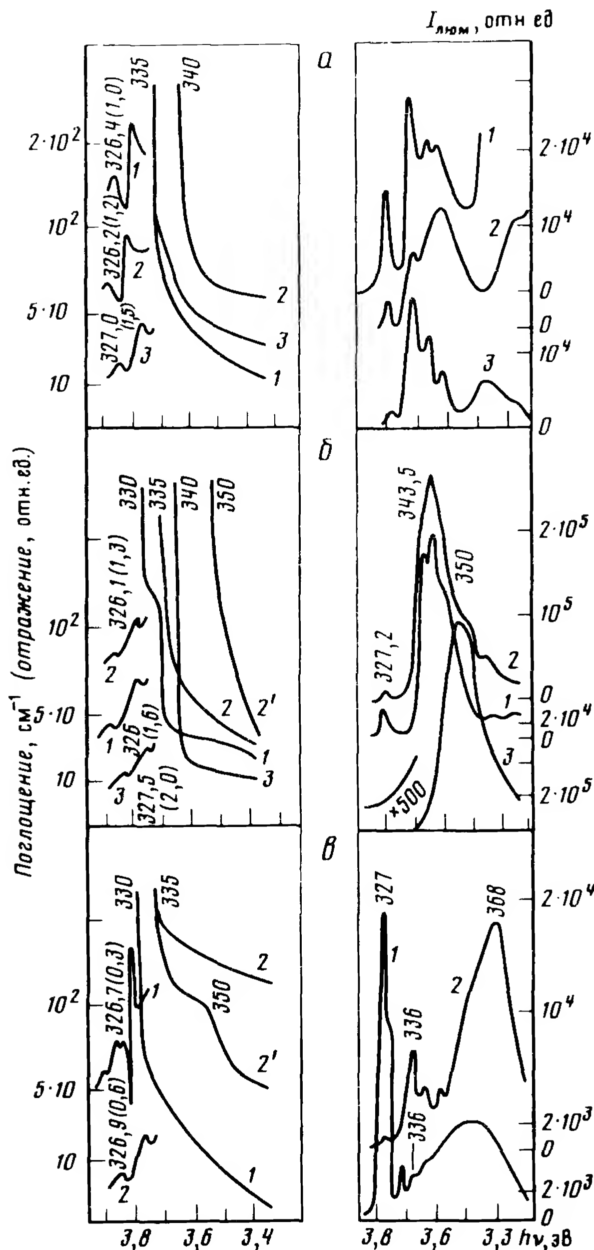


Рис. 3.6. Спектры поглощения и микрофотограммы экситонной полосы отражения при 77 К, а также спектры катодолюминесценции при 80 К монокристаллов сульфида цинка, выращенных из расплава (*а*), из газовой фазы (*б*) и гидротермальным синтезом (*в*)

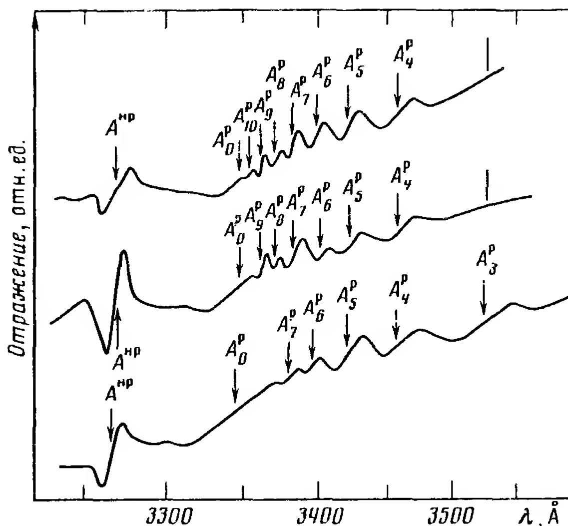


Рис. 3.7. Микрофотограммы спектров отражения при 77 К разных образцов сфалерита, выращенных из расплава с содержанием растворенного кислорода 0.2–0,4 мол.%

Анализ препаративных условий, при которых возникает дополнительное поглощение в ZnS, дан в работе [153] и также подтверждает вывод о том, что его причиной является кислород. В частности, дополнительный край возникает при термообработке в парах цинка или облучении электронным пучком в низком вакууме.

В области дополнительного поглощения в отражении в некоторых случаях наблюдается узколинейчатый спектр (рис. 3.7), который можно сопоставить с дальними кислородными парами $O_S - O_S$ с разным расстоянием между атомами кислорода. Спектр представлен набором дискретных линий разной интенсивности, сходящихся к коротковолновому пределу 335 нм. Такая структура спектра наиболее характерна для изоэлектронных ловушек, в то время как в спектре донорно-акцепторных пар ряд линий сходится к длинноволновому пределу. Положение полос спектра отражения и их полуширина для трех различных образцов приведены в табл. 3.2. При температуре жидкого азота нам удавалось наблюдать эти спектры только для наиболее совершенных кристаллов, выращенных из расплава, термообработанных в парах цинка, а также легированных медью и таллием или облученных малыми дозами нейтронов. Узкие полосы наблюдались только в отражении и только в тех случаях, когда непрерывное дополнительное поглощение с резким длинноволновым краем в этой области отсутствовало. Для кристаллов, выращенных из расплава, в спектре отражения пар наблюдается, как правило, 5–7 полос: A_4^p, A_5^p, A_6^p, A_7^p, A_8^p, A_9^p, A_{10}^p (рис. 3.7). Идентифицировать отдельные компоненты спектра дальних пар позволило сопоставление относительной интенсивности отдельных линий спектра пар $O_S - O_S$ с числом эквивалентных пар в решетке ZnS (см. табл. 3.2 и 3.4), а также с результатами, полученными из спектров поглощения GaP · N (см. рис. 3.1, *в*). Исследования спектров отражения и поглощения позволили

Таблица 3.2 **Положение и полуширина (в нм) полос отражения 3CZnS · O**

Условия получения	$A^{нр}$	A_0^p	A_{10}^p (24)	A_9^p (36)	A_8^p (6)
Термообработан в парах цинка 0,5 атм, 970° С, 60 ч	326,8 (1,6)	334,7	335,4 (0,5)	336,1 (0,6)	337,0 (0,6)
Облучен быстрыми нейтронами дозой 10^{13} см$^{-2}$	326,8 (1,2)	334,7		336,4 (0,4)	337,2 (0,4)
Легирован при росте медью до 10^{-3}%	326,4 (1,2)	334,3	–	–	

Условия получения	A_7^p (48)	A_6^p (8)	A_5^p (24)	A_4^p (12)	A_3^p (24)
Термообработан в парах цинка 0,5 атм, 970° С, 60 ч	338,3 (0,6)	339,3 (0,6)	342,3 (1,5)	345,8 (2,2)	–
Облучен быстрыми нейтронами дозой 10^{13} см$^{-2}$	338,2 (0,8)	339,7 (0,8)	341,8 (1,8)	346,0 (2,3)	–
Легирован при росте медью до 10^{-3}%	337,9 (0,8)	339,4 (1,0)	342,0 (2,0)	352,4 (2,4)	352,4 (4,0)

Примечание. Обозначение полос сопровождается указанием (в скобках) числа эквивалентных пар; полуширина полос приводится в скобках рядом с их положением.

определить для основных типов кислородных центров, таких, как A_0^p, A_3^p, A_7^p, A_5^p, значения энергий релаксации (см. табл. 3.4) как разницу в спектральном положении полос $A_i^{нр}$ и A_i^p. Величина энергии релаксации может быть получена и из спектров катодолюминесценции как расстояние между отчетливо выраженными максимумами полосы $A_0^{нр}$ и бесфононной компоненты A_0^p-серии (см. разд. 3.6). По мере увеличения энергии релаксации в спектрах отчетливо проявляется уширение полос (см. рис. 3.7). В результате полуширина A_5^p-компоненты достигает 1,5 нм, а для A_4^p-компоненты примерно равна 2,5 нм. Это свидетельствует о существенном усилении экситон-фононного взаимодействия на таких центрах.

Увеличение концентрации растворенного кислорода в образцах при легировании (медью или таллием) приводит к появлению в спектрах отражения наиболее длинноволновой компоненты 351,6–353,0 нм и ослаблению полос A_{10}^p–A_8^p. Это далее объясняется концентрационной зависимостью набора центров. По аналогии со спектром GaP · N (см. рис. 3.1) полоса отражения, ограничивающая с длинноволновой стороны наблюдаемый спектр пар O_S–O_S в краевой области, должна быть отнесена к A_3^p-компоненте. В катодолюминесценции таких образцов превалирует полоса A_3^p 368 нм, а полоса A_0^p в их спектрах отражения обычно слабая из-за уменьшения концентрации A_0-центров с ростом концентрации кислорода. На рис. 3.7 середина полосы A_0^p соответствует стрелке, положение которой определялось приблизительно по положению $A^{нр}$-экситонной полосы и энергии релаксации экситонов на A_0-центрах. В большинстве других случаев A_0^p-полоса

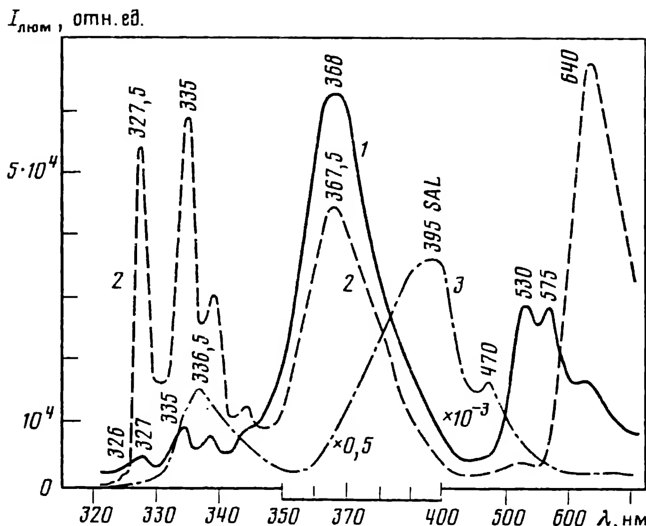
не выявляется из-за большой размытости ее, а дает край дополнительного поглощения на спектрограммах, более коротковолновый, чем в поглощении тех же образцов. Последнее обязано сложной форме полос отражения, так как все полосы отражения, в том числе $A^{нр}$, $A_0^р$, $A_i^р$, представлены длинноволновым максимумом и коротковолновым минимумом (см. рис. 3.7), как и полосы свободного экситона ZnS. Спектр поглощения $A^р$ рассмотрен далее в разд. 3.7.

3.5. РЕЛАКСИРОВАННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА БЛИЖНИХ И СРЕДНИХ КИСЛОРОДНЫХ ПАРАХ

Средние пары. Увеличение содержания растворенного кислорода в монокристаллах ZnS с целью выявления спектра пар с меньшими расстояниями между атомами кислорода оказалось возможным в условиях гидротермального синтеза в щелочных средах (см. разд. 1.2 и 5.4). Содержание кислорода в таких монокристаллах по данным активационного анализа приближается к пределу растворимости его в сфалерите (см. разд. 1.4). Однако, как будет показано ниже, исследования типичных образцов гидротермального сфалерита в растровом электронном микроскопе не обнаруживают присутствия в них выделений второй (оксидной) фазы. Концентрация дефектов упаковки, являющихся местом сегрегации кислорода, в них также близка к нулю как по данным исследования двупреломления, так и структурных исследований [318].

Рассмотрим спектры катодолюминесценции таких образцов. В них, как видно из рис. 3.8, существенно усиливается, а при определенных условиях выращивания преобладает полоса 365–368 нм (кривая *1*). Ярко выражена также $A_0^р$-серия изолированных центров. Экситонное излучение слабое, несмотря на условия, благоприятные для роста совершенного по структуре сфалерита. Это объясняется сильным легированием кристаллов кислородом [205]. Усиление полосы излучения 368 нм сопровождается возникновением резкого края дополнительного поглощения при 350–353 нм, совпадающего с наиболее длинноволновой компонентой узколинейчатого спектра отражения 351,7–352,7 (3,0) нм (см. рис. 3.7, табл. 3.2 и 3.4). Эта полоса в отражении наблюдается только в случаях усиления полосы катодолюминесценции 368 нм с возрастанием в образцах концентрации растворенного кислорода. Сопоставляя эти экспериментальные результаты с моделью центра азота в GaP · N (см. рис. 3.1, *г*), можно полагать, что наблюдаемая наиболее длинноволновая компонента краевого спектра кислорода в ZnS соответствует A_3-центрам, или средним O_S–O_S-парам. К такому же выводу приводит ориентировочный расчет (методом подобия) спектра кислородных ловушек возбуждения в ZnS по известному спектру GaP · N и известной из эксперимента энергии релаксации экситона на кислородных A_0-центрах в ZnS. Положение полос $A_3^р$ и $A_3^{нр}$, полученное по спектрам отражения, определяет энергию релаксации экситона в ZnS на средних парах.

Существенное (0,15 эВ) длинноволновое смещение максимума полосы излучения (365–368 нм) по сравнению с отражением (353 нм) связано, очевидно, с вкладом фононных составляющих, роль которых становится ясной из рис. 3.2. Как видно из рис. 3.3,*б*, в системе ZnS · Te стоксов сдвиг $E_p - U_p$, соответствующий энергетической разнице в спектральном положе-



'ис. 3.8. Спектры катодолюминесценции матрицы (*1*, *2*) и выделения (*3*), снятые в 'ЭМ при 100 К, щелочного гидротермального сфалерита, выращенного при концентра-(ии КОН, равной 10 (*1*) и 30% (*2*, *3*)

-ний полосы возбуждения и излучения, даже несколько больше, чем в ZnS · O, что следует и из разницы электроотрицательностей Te, O и S или их эффективных радиусов (см. табл. 3.1).

Рассматривая спектр средних пар кислородных ловушек возбуждения в ZnS, следует отметить, что они преимущественно образуются, когда в ZnS присутствуют акцепторы I группы [205, 206]. В частности, рост ZnS в гидротермальных щелочных средах сопровождается легированием калием до $8\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ [183, 205]. Калий, по-видимому, способствует и увеличению содержания растворенного кислорода в гидротермальных "щелочных" сфалеритах. Замещая цинк в узлах решетки и имея эффективный радиус больше замещаемого катиона (r_K = 0,125 нм; r_{Zn} = 0,078 нм при координационном числе 4), калий требует компенсации дефорамаций сжатия. Условия гидротермального синтеза в KOH обеспечивают присутствие кислорода у фронта кристаллизации как одной из основных примесей (см. разд. 5.4). В связи с этим весьма вероятен совместный захват кислорода и калия из раствора при росте кристалла. Судя по рассмотренному выше изменению спектров, в присутствии калия, как и меди [205, 206], усиливаются в результате соактивации кислородом полосы парных O_S–O_S-центров с перераспределением интенсивности в пользу средних пар, но не ближних. Это может быть объяснено кулоновским взаимодействием калия и кислорода, поскольку K'_{Zn} заряжен отрицательно и кислороду также можно приписать эффективный отрицательный заряд в силу того, что в решетке он является акцептором. Уравновешивание сил притяжения, действующих при объемной компенсации, и сил кулоновского отталкивания, по-видимому, способствует образованию средних пар кислорода вокруг K'_{Zn} (введение кислорода с донорной примесью в ZnS, как

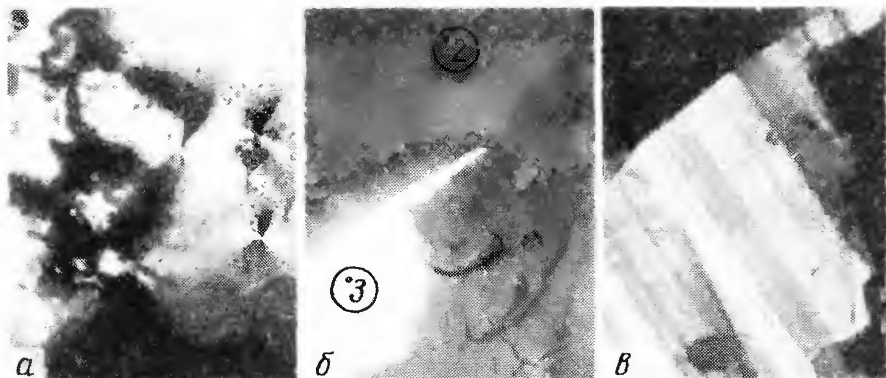


Рис. 3.9. Микрофотографии гидротермальных щелочных сфалеритов, снятые в МИН-4 (*а*) и РЭМ (*б, в*)

Цифры обозначают микроучастки, спектры которых представлены соответствующими кривыми *2* и *3* на рис. 3.8; *в* – микроучасток *3* в увеличенном виде; увеличения – 50 (*а, б*) и 130 (*в*)

будет показано в разд. 5.5, приводит к преимущественному расположению O_S-центров в ближайших узлах решетки и формированию ближних пар. Не исключено при этом, что в обоих случаях примесь несколько искажает спектр парных кислородных центров).

В подтверждение влияния калия на количество вводимого кислорода в ZnS можно привести результаты исследований оптических свойств монокристаллов гидротермальных "щелочных" сфалеритов, выращенных при различных концентрациях KOH. Увеличение концентрации растворителя KOH существенно влияет на растворимость ZnS в жидкой фазе, поставляющей цинк- и серосодержащие радикалы к фронту кристаллизации. Недостаток их при малых концентрациях KOH (порядка 10%) ведет к захвату растущим кристаллом калия и кислорода из раствора, что подтверждается данными спектрального и активационного анализов. Повышение растворимости ZnS при 30%-ной концентрации KOH обеспечивает увеличение скорости роста и улучшение степени совершенства сфалерита. Однако при этом, согласно диаграмме равновесия фаз, создаются условия для совместной кристаллизации ZnO в отдельных дефектных участках сульфида цинка. Выделения фазы ZnO можно обнаружить в поляризационном микроскопе: при скрещенных николях наблюдаются двупреломляющие участки на фоне изотропной матрицы (рис. 3,9,*а*). Исследования в растровом электронном микроскопе подтверждают наличие выделений фазы ZnO при [KOH] $\geqslant$ 30%, а также однородность сфалеритов, выращенных при пониженных концентрациях KOH.

Исследования катодолюминесценции участков гидротермальных сфалеритов с предполагаемыми выделениями ZnO-фазы показали, что выпадающая из ZnS фаза обнаруживает не полосы свободного экситона ZnO или его фононных повторов в области 370–375 нм [288], а SAL-полосу 395 нм (см. рис. 3.8, кривая *3*). Согласно данным разд. 4.4, полоса 395 нм обязана ZnO · S или кластерам кислорода в ZnS. Таким образом, в отличие от спектра матрицы для выделяющегося из ZnS с избытком

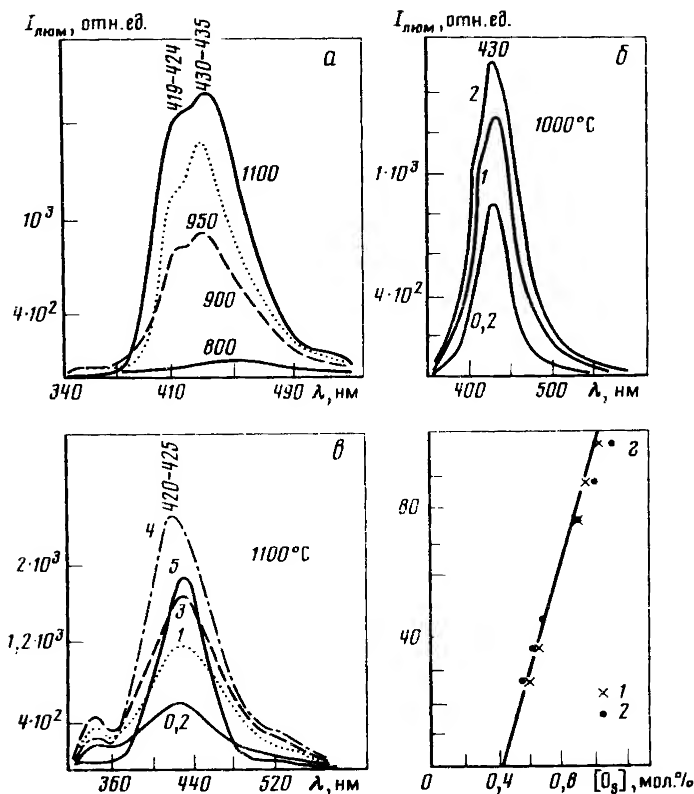


Рис. 3.10. Спектры фотолюминесценции при 80 К порошков ZnS · O, термообработанных в парах цинка при разных температурах (*а*) и давлениях (*б, в*), и зависимость интенсивности синей полосы от концентрации растворенного кислорода (*г*)

Цифры у кривых соответствуют температурам (в °С) (*а*) и давлениям паров цинка (в атм) (*б, в*); точки *1* определялись по параметру *а*, точки *2* – по *с* (*г*)

серы оксида не характерна полоса 368 нм. Полоса 368 нм присуща твердому раствору ZnS · O, как это было показано еще в работе [155], а по нашим экспериментальным данным, полоса катодолюминесценции 368 нм может быть интерпретирована как A_3^p-компонента спектра кислородных ловушек в сульфиде цинка (см. табл. 3.4).

Ближние пары. Для получения спектра ближних пар мы воспользовались порошковыми препаратами, так как на монокристаллах, которые при нормальных условиях стабильны в основном в форме сфалерита, увеличить концентрацию растворенного кислорода при росте или термообработкой без существенного нарушения их структуры оказалось невозможным. Преимущество порошков в этом отношении состоит в том, что для них возможно получить гексагональную модификацию, имеющую более высокую растворимость кислорода. Кроме того, растворению кислорода в порошках в виде O_S способствует отсутствие напряжений, дислокаций в малых зернах и сильно развитая поверхность.

Таблица 3.3 **Зависимость интенсивности синей люминесценции 2*H* ZnS от содержания растворенного кислорода**

Давление паров цинка, атм	Интенсивность люминесценции, %	Параметры решетки, нм		[O_S], мол.%	
		a	*c*	по *a*	по *c*
4	100	0,38200	0,62490	1,07	1,18
5	88	0,38207	0,62503	0,93	1,06
3	77	0,38210	0,62519	0,90	0,90
1	46	0,38207	0,62542	0,69	0,69
0,5	37	0,38224	0,62548	0,65	0,63
0,2	26	0,38227	0,62555	0,58	0,56
-		0,38260	0,62615	0	0

Легированные кислородом порошки ZnS мы получали из богатого кислородом исходного ZnS марки "для люминофоров" путем прокалки в парах цинка с последующей закалкой. Согласно диаграммам Ван-Гула (см. рис. 1.16), необходимое для предельного насыщения ZnS кислородом давление P_{O_2} меняется на 11 порядков при 1500 К с изменением равновесного давления компонентов в паровой фазе (P_{Zn}). В результате этого ZnS должен терять значительную часть кислорода при равновесном отжиге в парах серы, и наоборот, обогащаться этой примесью до предела растворимости при термообработке в парах цинка. Исходные порошки, как правило, содержали необходимый для этого кислород с избытком [174]. Для освобождения таких препаратов от летучих компонентов и воды их обрабатывали в вакууме при 700°С в течение 2 ч. В результате получали порошок сфалерита с размером зерен 1–2 мкм (порошок II типа). Общее содержание кислорода в нем согласно данным активационного анализа было порядка 2%. Концентрация растворенного кислорода составляла 0,3–0,6 мол.% (по данным рентгеноструктурных исследований), что близко к предельной растворимости его в сфалерите при температуре отжига (см. рис. 1.15).

У прокаленных в парах цинка порошков II типа уже при низких давлениях $P_{Zn} \approx 0,2$–$0,5$ атм возникает при 80 К интенсивная полоса излучения с максимумом 420–435 нм (рис. 3.10,*а–в*). Эта полоса существенно усиливается с давлением паров цинка при постоянной температуре прокалки как для 2*H* ZnS (*в*), так и для 3*C* ZnS (*б*). При увеличении температуры прокалки при постоянном давлении паров цинка, когда возможно увеличение растворимости кислорода в ZnS с температурой, также отмечается рост интенсивности синей полосы (*а*). Излучение в области краевого спектра представлено для таких образцов широкой полосой с максимумом 350–355 нм (*в*), а экситонное свечение для них не наблюдается. Рентгеноструктурный анализ таких образцов показывает, что во всех случаях с интенсивностью синей полосы коррелирует содержание растворенного кислорода (табл. 3.3).

Концентрация растворенного в ZnS кислорода по изменению параметров решетки вюрцита *a* и *c* определялась из соотношений (1.11) по методике [157]. Погрешность в их определении равна: $\pm\Delta a = 4 \cdot 10^{-5}$ и $\pm\Delta c = (1-2) \cdot 10^{-5}$ нм.

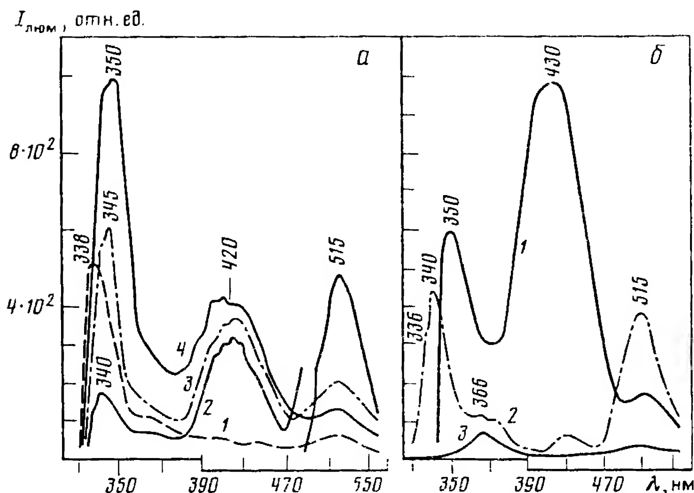


Рис. 3.11. Влияние последовательного отжига при 1100 °C в парах компонентов на спектры фотолюминесценции порошков ZnS · O II типа при 80 K

а – термообработка в парах серы при 2 атм (*1*) с последующей обработкой в парах цинка при 1 (*2*), 2 (*3*) и 5 атм (*4*); *б* – термообработка в парах цинка при 2 атм (*1*) с последующей обработкой в парах серы при 0,5 (*2*) и 6 атм (*3*)

В табл. 3.3. приведены данные по изменению параметров решетки партии гексагональных порошков ZnS, прокаленных при 1100°C и различных давлениях паров цинка. Интенсивность синей полосы определена из спектров фотолюминесценции ($\lambda_{возб.}$ = 313,2 нм) примерно в одном и том же спектральном интервале. В табл. 3.3. интенсивность дана в относительных единицах (%) по отношению к максимальному ее значению для образца, полученного при P_{Zn} = 4 атм. Как видно из таблицы, интенсивность синего свечения с ростом давления паров цинка последовательно возрастает и сопровождается уменьшением параметров решетки. Зависимость интенсивности синего свечения от $[O_S]$ представлена на рис. 3.10,*г*. Согласно этому рисунку, интенсивность синей полосы зависит линейно от концентрации растворенного кислорода в ZnS. При этом экстраполяция зависимости $I \sim [O_S]$ к нулевым величинам интенсивности дает значение концентраций растворенного кислорода, отличающееся от нуля. Таким образом, синее свечение возникает только в образцах с высокой концентрацией растворенного кислорода, в данном случае $\geqslant$ 0,4 мол.%. Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическим расчетом (см. далее рис. 3.15). Заметим, что с увеличением содержания кислорода в ZnS от 10^{19} до $4 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ не наблюдается концентрационное гашение полосы, что типично для спектров изоэлектронных ловушек возбуждений.

Прокалка в парах серы уменьшает количество растворенного в ZnS кислорода и резко гасит синюю полосу уже при давлении паров серы 0,5 атм (рис. 3.11,*б*), когда рентгеноструктурные исследования подтверждают уменьшение концентрации кислорода в узлах решетки.

При сильном легировании кислородом с целью получения синего свечения наиболее отчетливо выявляются сложности введения этой примеси

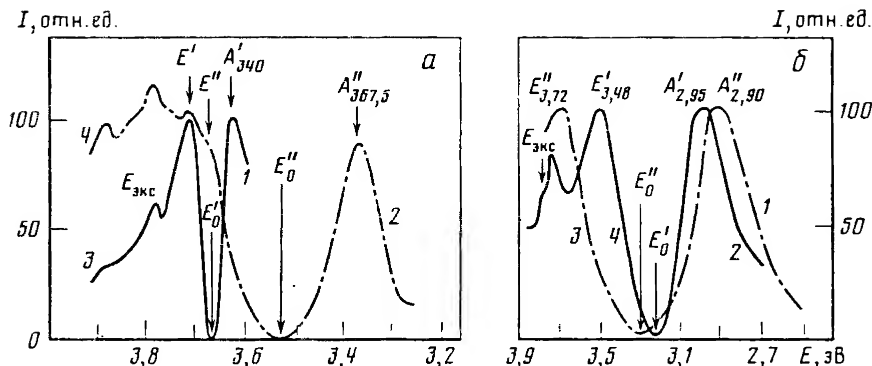


Рис. 3.12. Спектры излучения (*1, 2*) и возбуждения (*3, 4*) $2H$ ZnS · O для полос 340 и 367,5 нм (*а*) и синей полосы (*б*)

Образцы получены термообработкой при 1200 °С; первый – в насыщенных парах ZnS (*а*, кривые *1–4* и *б*, кривые *2, 4*), второй – в парах цинка (*б*, кривые *1, 3*)

в ZnS. Оказалось, что кислород можно ввести в узлы решетки не всякого сульфида цинка. Например, после ампульной термообработки исходных мелкодисперсных порошков II типа в парах серы данные активационного анализа свидетельствуют о том, что содержание кислорода в них может быть значительным (0,3–0,5 мол.%). Однако в спектрах люминесценции отсутствует синее свечение (см. рис. 3, 11,*а*, кривая *1*). Более того, последующая термообработка в парах цинка таких порошков (закристаллизовавшихся при избытке серы) не переводит полностью кислород в узлы решетки в спектрах люминесценции (рис. 3.11,*а*, кривые *2,3*) синяя полоса хотя и появляется, но интенсивность ее меньше, чем после такой же обработки исходных порошков (см. рис. 3.11,*б*, кривая *1*). Это связано как с меньшим количеством кислорода в них, так и с возможностью перехода кислорода в межузлия. По-видимому, изменение при прокалке в сере типа собственных точечных дефектов в матрице (см. рис. 1.9) не допускает возникновения кислородных центров O_S, O_S–O_S. В этих случаях развивается зеленое кислородное свечение (см. рис. 3.11,*а*, кривые *2–4*). Вопрос этот более подробно обсуждается в разд. 4.1. Если монокристаллы и порошки I типа получены при $P_{дис}$ (см. рис. 1.9), то термообработкой в парах цинка даже при добавках ZnO тоже не удается ввести кислород в узлы решетки и добиться развития синего свечения.

Таким образом, избыточный цинк в ZnS, хотя и не является причиной возникновения синего свечения, как предполагалось ранее в ряде работ [116, 174, 272, 279, 284], но способствует развитию синего свечения. Это подтверждается и данными последней работы [211]. Возникновение синего свечения связано прежде всего с образованием вакансий серы в ZnS, что облегчает вхождение кислорода в узлы решетки. Кроме того, изучение равновесия собственных точечных дефектов в ZnS (см. разд. 1.3) показало, что при больших избыточных давлениях паров цинка в сульфиде цинка возникает межузельный цинк Zn_i, который вызывает изменение объема кристаллической решетки. Повышенная растворимость кислорода O_S в ZnS в присутствии избыточного цинка возможна, потому что оба дефекта

взаимно компенсируют вносимые ими деформации. Это особенно важно при образовании ближайших O_S–O_S-центров, сильно деформирующих решетку.

По многочисленным экспериментальным данным, и в частности [153, 208], а также по результатам ионной имплантации кислорода в ZnS (см. разд. 4.4), синяя полоса является наиболее длинноволновой компонентой спектра кислородных ловушек возбуждений в ZnS. Таким образом, синее свечение 420–430 нм самоактивированного ZnS обязано ближним парам O_S–O_S. Эти пары A_1 и A_2 в структуре сульфида цинка реализуются в пределах первой и второй координационных сфер, радиусы которых мало отличаются (см. табл. 3.4). Расчет по аналогии со спектром GaP · N позволяет предположить, что энергетическая разница между A_1^p–A_2^p-уровнями порядка 0,04 эВ. Поскольку глубокие $A_{1,2}$-центры более активно взаимодействуют с колебаниями решетки, чем центры A_0–A_3, то максимум синей $A_{1,2}^p$-полосы, который определяется фононными сателлитами, должен быть существенно сдвинут в длинноволновую сторону относительно бесфононной полосы E_0. Положение E_0, соответствующей $A_{1,2}$-центрам, можно определить как ось симметрии спектров излучения и возбуждения одного и того же центра [309], поскольку по форме спектры излучения и возбуждения изоэлектронных центров зеркально симметричны (см. рис. 3.2 и 3.3,*б*). Сопоставление спектров возбуждения и излучения позволяет определять положение бесфононной полосы E_0 даже в том случае, если она отсутствует в спектрах поглощения и люминесценции из-за сильного экситон-фононного взаимодействия.

Рассмотренный метод определения E_0 был проверен нами для разных кислородных полос излучения. Так, на рис. 3.12,*а* приведены данные для полосы A_3^p (367,5 нм) и преобладающей полосы краевого спектра A_j^p (340 нм). Полученное значение $E_0'' = 3{,}52$ эв (352 нм) для полосы A_3^p оказалось в удовлетворительном согласии с энергией, определенной для этой же полосы из спектров отражения. Значение $E_0' = 3{,}69$ эВ (336 нм) совпадает по энергиям с наиболее интенсивной A_7^p-компонентой спектра 2*H* ZnS (см. табл. 3.4). Таким образом, этот метод оказывается весьма эффективным для ориентировочной оценки E_0 и идентификации отдельных полос спектра излучения ZnS · O.

Для порошковых препаратов ZnS · O с весьма интенсивным синим свечением на рис. 3.12, *б* приведены спектры излучения при 80K и возбуждения двух образцов 2*H* ZnS · O. Согласно рисунку, положение бесфононной полосы E_0 соответствует диапазону 3,3–3,2 эВ. Небольшая точность установления значения E_0 связана с тем, что спектр возбуждения в области длинноволнового края может быть неэлементарным, как и спектр излучения для коротковолнового спада полосы фотолюминесценции. Это осложняет построение, особенно в присутствии оксидных выделений или различных групп кислородных центров. Поэтому мы попытались выделить отдельные полосы ближних пар в поглощении. В работе [155] наблюдалось на порошковых препаратах нелегированного ZnS со структурой вюрцита разное положение края абсорбции 381 и 391 нм (77 K) при переходе от ZnS, содержащего 2 мол. % ZnO, к ZnS с 1 мол. % ZnO. Исследование спектров поглощения для кубических монокристаллов, облученных нейтронами дозами 10^{17} $см^{-2}$, когда осуществляется дополнительная активация ZnS кис-

лородом, а ZnO – серой [199], показало присутствие узких полос поглощения в этой области спектра. На фоне сложной структуры спектров пропускания можно выделить две близко расположенные компоненты: 384,0 и 380,0 нм при 77 К. Эти полосы усиливаются с ростом дозы нейтронов от 10^{17} до 10^{18} $см^{-2}$. Величина энергетического зазора между компонентами наблюдаемого дублета 0,033 эВ соответствует ожидаемой [292] величине расщепления A_1^p–A_2^p-компонент спектра ближних пар. В излучении они, очевидно, перекрываются.

Полученное по этим данным значение E_0 для ближайших O_S–O_S-пар в сфалерите приведено в табл. 3.4. Спектр поглощения A^p-центрами приведен в разд. 3.7.

3.6. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СПЕКТРА РЕЛАКСИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ НА КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРАХ В ZnS

Полученные экспериментальные данные позволяют охарактеризовать спектры люминесценции и поглощения (отражения) кислородных ловушек в сульфиде цинка, т.е. дать общее число линий и их энергетическое положение. В табл. 3.4 приведены такие данные для релаксированных состояний при 80 К. Расстояния между атомами O_S в парах, их координаты и число эквивалентных O_S–O_S-пар рассчитаны с учетом принятых в разд. 1.1; 1.4 размеров элементарных ячеек сфалерита и вюрцита. Энергия бесфононной полосы (рис. 3.13, *а*), примерно соответствующая положению длинноволнового края дополнительного поглощения релаксированных состояний, охарактеризована величиной E_0^p. Для наглядности значения E_0^p приведены на рис. 3.13, *б*. Стоксов сдвиг, соответствующий энергетическому зазору от E_0^p до максимума полосы излучения $E_и^p$, существенно сдвинутого в длинноволновую сторону в результате участия в излучении фононов (см. рис. 3.2; 3.3,*б*), приведен в табл. 3.4 и на рис. 3.13, *г* как Δ^p

Энергия связи ϵ^p, приведенная в табл. 3.4, соответствует энергетическому зазору между E_0^p и энергетическим положением полосы поглощения (отражения) свободного экситона $A_{n=1}$. Сумму ϵ^p и энергии связи свободного экситона (см. табл. 2.2) назовем глубиной кислородной ловушки. Величина ϵ^p включает энергию релаксации E^p и энергию связи возбуждения на состоянии $A^{нр}$ (см. рис. 3.13, *г*):

$$\epsilon^p = E^p + \epsilon^{нр} . \tag{3.5}$$

Для того чтобы исключить зависимость ϵ^p от величины энергии связи на нерелаксированных состояниях, в табл. 3.4 спектр релаксированных состояний привязан к положению полосы свободного $A_{n=1}$-экситона бескислородного сульфида цинка.

Для проверки полученных значений ϵ^p использовалась величина энергетического зазора в положении максимумов полос катодолюминесценции. $E = E_и^{нр} - E_и^p$, которая при $\Delta^{нр} \approx 0$ (см. рис. 3.13, *г*) соответствует

$$E \approx E^p + \Delta^p . \tag{3.6}$$

Идентификация спектра пар была проведена нами в соответствии с относительной интенсивностью полос в спектрах отражения различных образцов

Таблица 3.4. **Спектр релаксированных возбуждений на кислородных ловушках в ZnS**

Обозначение полосы	Число эквивалентных пар	Координаты второго атома пары	Расстояние между атомами пары, нм	Энергия связи ϵ^{p} (глубина ловушки), эВ	E_0^{p}, нм (эВ)	Стоксов сдвиг Δ^{p}, мэВ	Полоса излучения $E_{и}^{p}$, эВ (нм)
				Сфалерит			
$A_{своб}$	–	–	–	0,029	326,6 (3,795)	4	3,791 (327,0)
A_0^p	–	–	∞	0,086 (0.115)	334,2 (3,709)	8	3,701 (334,9)
A_{10}^p	24	2, 1, 0	1,2095	0,102 (0,131)	335,7 (3,693)	15	3,678 (337,0)
		1/2, 1/2, 2					
A_9^p	36		1,1474	0,105 (0,134)	335,9 (3,690)	16,5	3.673 (337,5)
		3/2, 3/2, 0					
A_8^p	6	2, 0, 0	1,0818	0,115 (0.144)	336,9 (3,680)	21	3,659 (338,8)
A_7^p	48	3/2, 1/2, 1	1.0119	0.129 (0,158)	338.2 (3.666)	31	3,635 (341,0)
A_6^p	8	1, 1, 1	0.9368	0,146 (0,175)	339,7 (3,649)	45	3,604 (344,0)
A_5^p	24	3/2, 1/2, 0	0,8552	0,172 (0.201)	342.2 (3,623)	65	3,558 (348,4)
A_4^p	12	1, 1, 0	0.7649	0,210 (0.239)	345,8 (3,585)	94	3,491 (355,1)
A_3^p	24	1, 1/2, 1/2	0,6624	0,280 (0.309)	352,7 (3,515)	147	3,368 (368,1)
A_2^p	6	1, 0, 0	0,5409	0,532 (0,561)	379.9 (3,263)	344	2,919 (424, 7)
A_1^p	12	1/2, 1/2, 0	0,3825	0,565 (0,594)	383,8 (3,230)	355	2,875 (431,2)
				Вюрцит			
$A_{своб}$	–	-		0,035	320,6 (3,866)	4	3,862 (321,0)
A_0^p	–	–	∞	0,080 (0,115)	327,4 (3,786)	7	3,779 (328.0)
	12	8/3, 10/3, 1/2	21,101				
A_{15}^p	24 36	3, 1, 1	1,1903	0,097 (0,132)	328,9 (3,769)	14	3,755 (330,1)

A^{p}_{14}		12			0,105 (0,140)	329,6 (3,761)	16,5	3,744 (331,0)
	6		3, 0, 0	1,1478				
A^{p}_{13}	12		5/3, 1/3, 3/2	1,1062	0.112 (0.147)	330,2 (3,754)	21,5	3,723 (333,0)
	6		2/3, 4/3, 3/2	1,0380				
A^{p}_{12}	12	30	8/3, 1/3, 1/2	1.0125	0.128 (0,163)	331,6 (3,738)	31	3,707 (334,4)
	12		3, 1, 0	1,0124				
A^{p}_{11}	12		2, 0, 1	0,9887	0,133 (0,168)	332,1 (3,733)	35	3,698 (335,2)
A^{p}_{10}	6		2/3, 1/3, 3/2	0,9648	0,139 (0,174)	332,6 (3,727)	39	3,688 (336,1)
A^{p}_{9}	6		8/3, 4/3, 1/2	0,9371	0,146 (0,181)	333,2 (3,720)	49	3,671 (337,7)
A^{p}_{8}	12		1, 2, 1	0,9117	0.154 (0,189)	334,0 (3,712)	51	3,661 (338,6)
A^{p}_{7}	12		2/3, 2, 1/2	0,8558	0,172 (0,207)	335,6 (3,694)	65	3,629 (341,6)
A^{p}_{6}	6		2, 0, 0	0,7652	0,210 (0,245)	339,1 (3,656)	94	3,562 (348,0)
A^{p}_{5}	12		1, 0, 1	0,7338	0,226 (0,261)	340,6 (3,640)	106	3,534 (350,8)
	12		5/3, 1/3, 1/2	0,6630				
A^{p}_{4}		18			0,280 (0,315)	345,7 (3,586)	147	3,439 (360,5)
	6		1, 2, 0	0,6627				
A^{p}_{3}	2		0, 0, 1	0,6261	0,336 (0,371)	351,2 (3,530)	190	3,3[illegible]0 (371,2)
A^{p}_{2}	6		2/3, 4/3, 1/2	0,5415	0,532 (0,567)	371,8 (3,334)	344	2,990 (414,6)
	6		2/3, 1/3, 1/2	0,3831				
A^{p}_{1}		12			0,565 (0,600)	375,5 (3,301)	352	2,949 (420,4)
	6		1, 0, 0	0,3826				

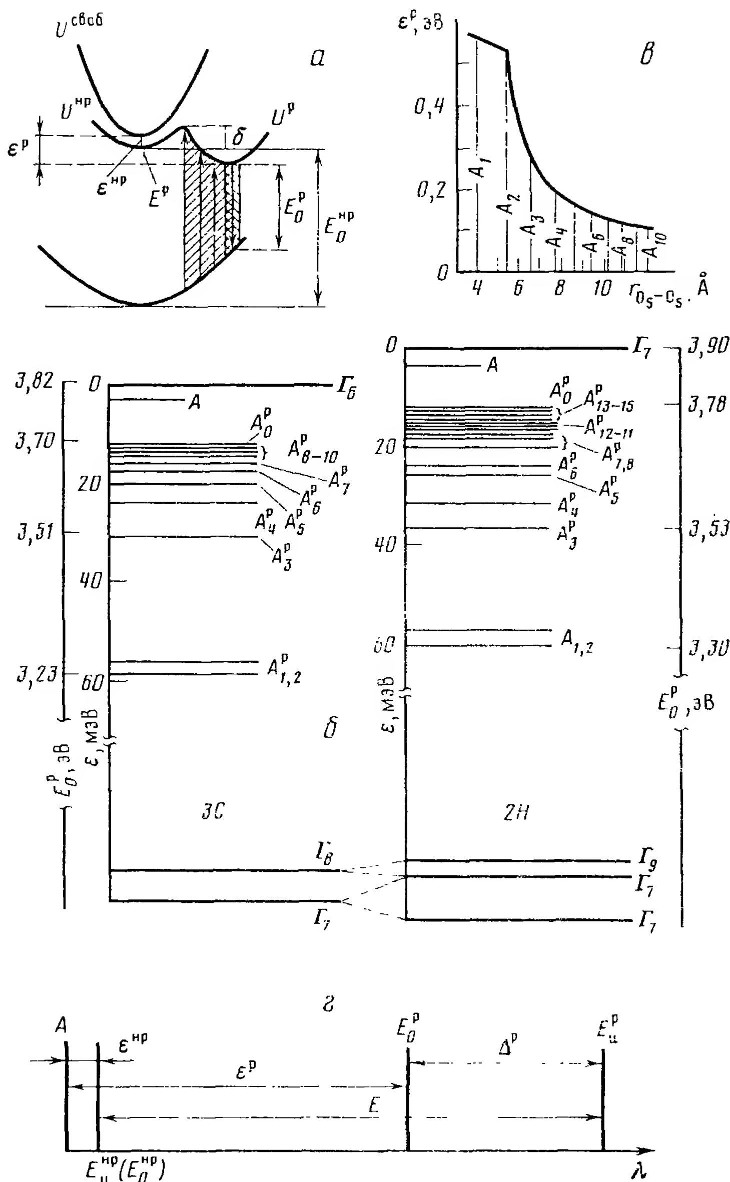


Рис. 3.13. Энергетический спектр релаксированных состояний кислородных центров ZnS при 80 К

а – схема оптических переходов при наличии релаксированных $U^{р}$ и нерелаксированных $U^{нр}$ состояний вблизи экситонной зоны $U^{своб}$; *б* – схема расположения уровней релаксированных состояний на кислородных центрах в сфалерите и вюрците; *в* – зависимость энергии связи $\epsilon^{р}$ релаксированных состояний на парах O_S–O_S от расстояния в паре для решетки сфалерита; *г* – относительное расположение полос A, $A^{нр}$, $A^{р}$ в спектре

(см. разд. 3.4). В частности, исследования спектра средних пар позволили однозначно определить сдвиг края поглощения для этих образцов и выявить положение E_0^p наиболее длинноволновой, в краевой области, полосы отражения A_3^p.

Исследование гексагональных кристаллов и особенно политипных гексагональных форм 4*H* ZnS и 6*H* ZnS, выращенных из расплава, обнаружило те же закономерности спектра релаксированных состояний кислородных ловушек возбуждения для дальних пар. При этом повышенная растворимость кислорода в гексагональных кристаллах позволяла в ряде случаев получать более интенсивные кислородные полосы в спектрах. Для уточнения спектра дальних пар в вюрците мы воспользовались зависимостью энергий связи ϵ^p пар от расстояния между изолированными O_S-центрами в парах для структуры сфалерита (см. рис. 3.13, *в*) при допущении, что зависимость эта справедлива и в случае гексагональной структуры.

3.7. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ РЕЛАКСИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ

Температурное смещение отдельных компонент спектра катодолюминесценции представлено на рис. 3.14, *а*. Исследования проведены на монокристаллах сфалерита. Для получения информации об отдельных полосах A^p спектра кислородных ловушек возбуждения подбирались образцы, в катодолюминесценции которых преобладали те или иные компоненты. Ход температурного смещения полос A^p примерно одинаков для всех групп полос и повторяет ход температурного смещения полосы свободного экситона *A* (рис. 3.14, *а*). Высокоэнергетические компоненты спектра пар затухают при более низких температурах, чем низкоэнергетические (рис. 3.14, *а*, *б*). В частности, полоса A_7^p загасает при 170 К, в то время как A_4^p – при 230 К, а полоса средних пар A_3^p может наблюдаться до комнатной температуры. Аналогичное поведение наблюдалось и для полос пар в GaP · N [319]. Начало спада коротковолновых линий излучения приводит к увеличению интенсивности последующих длинноволновых компонент. Это также подтверждает возможность термического отрыва экситона или отдельно электрона и дырки от центров с малой энергией связи и передачи их более глубоким центрам.

Интенсивность отдельных полос в спектрах катодолюминесценции зависит от концентрации растворенного кислорода в кристаллах. Поэтому A_3^p-полоса гидротермальных сфалеритов, выращенных с добавками серы и содержащих ~ 0,3 мол.% растворенного кислорода, не наблюдается уже при 200 К. Для кристаллов, полученных без добавок серы, эта полоса промеряется до комнатной температуры. Аналогично полоса A_0^p в катодолюминесценции расплавных сфалеритов, термообработанных в парах серы, не промеряется уже при 140–150 К, в то время как для богатых кислородом кристаллов ZnS · Zn она может присутствовать до 180 К. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе сведениями для систем GaP · N, ZnS · Te и др. [309, 319].

Температурная зависимость синей полосы более сложная. Иногда можно наблюдать с повышением температуры в интервале 80–300 К монотонный длинноволновый сдвиг полосы со средним температурным коэффициентом $4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. В других случаях температурное смещение полосы

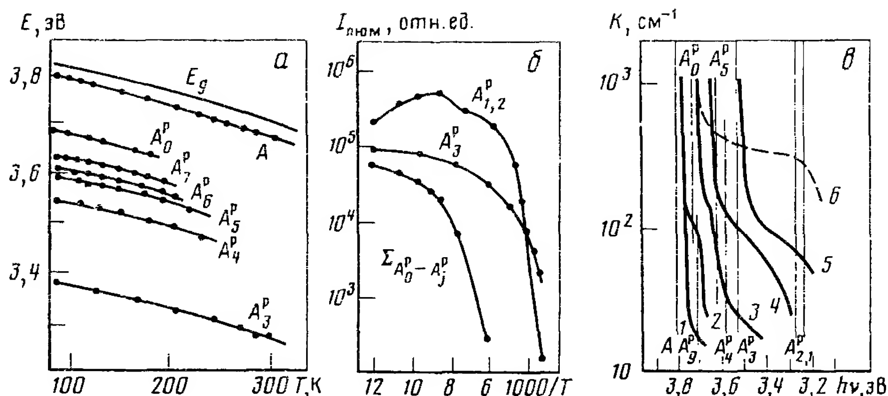


Рис. 3.14. Температурная зависимость положения максимумов (*а*) и интенсивности полос люминесценции (*б*), а также спектры поглощения при 77 К (*в*) кристаллов ZnS с увеличением содержания кислорода от 0,1 до 1 мол.% (кривые *1* → *6*)

не обнаруживается. Это можно объяснить как достаточно большой ее полушириной ~0,4 эВ, так и неэлементарностью. В ряде случаев максимум полосы скачкообразно смещается на интервал. кратный *LO*-фонону решетки ZnS (см. рис. 3.11, *а*). Кроме того, в интервале температур 180–200 К отмечаются коротковолновые сдвиги максимума полосы от 0,02--0,03 до 0,07 эВ, а выше 200 К вновь восстанавливается монотонное длинноволновое смещение с коэффициентом (2–4) · 10^{-4} эВ/К. Неэлементарность полосы подтверждается присутствием в ряде случаев на ее коротковолновом спаде дополнительных максимумов, не связанных с фононными повторами (см. рис. 3.10, *а*). Они могут быть обусловлены присутствием в ZnS, сильно легированном кислородом, выделений оксидной фазы. Анализ препаративных условий появления этих дополнительных составляющих синей полосы подтверждает связь их с оксидными выделениями. Для таких образцов, как правило, наиболее велико различие общего содержания и концентрации растворенного кислорода.

Температурные зависимости интенсивности полос фотолюминесценции $A_0^p - A_j^p$ и $A_{1,2}^p$-компонент спектра кислородных ловушек возбуждения 2H ZnS · O (см. рис. 3.14, *б*), получены для порошка, термообработанного в парах цинка и содержащего растворенный кислород в количестве ~1 мол.%. Согласно рисунку, полоса ближних пар сохраняется и при комнатной температуре, хотя интенсивность ее в образцах, не легированных иными, кроме кислорода, примесями, уменьшается на 2–3 порядка. Резкое ослабление полос $A_0^p - A_j^p$ отмечается при 110–120 К с полным их исчезновением при $T > 170$ К. Соответственно в этих интервалах температур усиливается длинноволновая $A_{1,2}^p$-полоса. Аналогичная взаимозависимость интенсивностей полос была обнаружена в работе [309] для Te_S- и $Te_S - Te_S$-центров. По мнению этих авторов, увеличение интенсивности полосы излучения ближайших $Te_S - Te_S$-пар с повышением температуры определяется передачей энергии от Te_S-центров. Повышение температуры способствует освобождению экситона, локализованного на более мелких ловушках, с перезахватом его глубокими центрами. Для ZnS

энергия активации термического гашения [80] синей полосы составляет 0,4 эВ. Эта величина находится в разумном согласии с оптической глубиной A^{p}_{1-2}-ловушек 0,56–0,59 эВ (см. табл. 3.4). Для полос в области краевого спектра найденная энергия активации может меняться в пределах 0,05–0,1 эВ для образцов с различной предысторией, что также согласуется с данными табл. 3.4.

Исследование температурного спада интенсивности катодолюминесценции A^{p}_{3}-компоненты спектра проведено на образцах сфалерита, выращенных гидротермальным методом (см. рис. 3.14, *б*). Затянутый участок спада интенсивности в области малых температур и сохранение полосы при 300 К уподобляет ее поведение $A^{p}_{1,2}$-центрам. Полученная для A^{p}_{3}-полосы энергия активации термического гашения оказалась равной 0,1 эВ, что близко к оптической глубине кислородной ловушки A^{p}_{0} (см. табл. 3.4). При высоких плотностях возбуждения в растровом электронном микроскопе (10^{26} см$^{-3}$ · с$^{-1}$) спад интенсивности полос $A^{p}_{1,2}$ и A^{p}_{3} в температурном интервале 77–300 К менее одного порядка.

Спектры поглощения в области краев дополнительной абсорбции релаксированных состояний на кислородных центрах представлены на рис. 3.14, *в* и кривой *6* на рис. 3.4. Величина поглощения в области края дополнительной абсорбции составляет ~ 10^{3} см$^{-1}$, что соответствует концентрации центров не менее 10^{19} см$^{-3}$. Сплошное поглощение от края фундаментальной абсорбции ZnS может быть интерпретировано схемой рис. 3.13, *а*. Изменение конфигурации уровня релаксированного состояния U^{p} при переходе от A_0- к A_1-центрам может объяснить экспериментально наблюдаемое размытие края дополнительного поглощения $E^{p}_{A_1}$ по сравнению с краем $E^{p}_{A_0}$. Узкие полосы, соответствующие E_0, наблюдаются редко только в отражении наиболее совершенных кристаллов (см. рис. 3.7). При этом непрерывное дополнительное поглощение на спектрограммах отсутствует.

Перейдем к рассмотрению концентрационной зависимости интенсивности полос. Воспользовавшись соотношениями (3.1) и (3.2), можно оценить концентрацию отдельных кислородных центров в зависимости от общей концентрации C растворенного кислорода. Согласно эксперименту, отдельные группы полос люминесценции кислородных ловушек возбуждения в ZnS наиболее интенсивны при определенных концентрациях примеси кислорода C_{max}. В частности, для A_0-центров концентрация примеси, соответствующая максимальной интенсивности A^{p}_{0}-полос катодолюминесценции, C_{max} = 0,1 мол.%; для A_7-, A_3- и $A_{2,1}$-центров C_{max} соответствует 0,4; 0,7 и 1,0 мол.%. Это позволяет определить из соотношений (3.3)–(3.4) число незанятых примесью узлов решетки сфалерита *n*, соответствующее области локализации возбуждения. Величины *n* и радиус вмещающей их сферы *R* приведены в табл. 3.5. Для центров O_S–O_S с неизвестными из эксперимента значениями C_{max} величины *n* получены путем графической интерполяции зависимости *R* от ϵ^{p} (см. табл. 3.4) соответствующих центров. Числа эквивалентных пар *m* заимствованы из табл. 3.4, где они рассчитаны как координационные числа первой, второй и т. д. координационных сфер анионной подрешетки сфалерита.

В табл. 3.5 даны концентрации отдельных типов кислородных центров при концентрации растворенного в ZnS кислорода C = 0,2 мол.%. Результаты расчетов соотношения концентраций различных кислородных центров

Таблица 3.5. **Концентрации различных типов кислородных центров**

Характеристика центра	Тип центра									
	A_0	A_{10}	A_9	A_8	A_7	A_6	A_5	A_4	A_3	$A_{1,2}$
m		24	36	6	48	8	24	12	24	18
n	–	1000	690	630	500	480	420	370	280	200
R, нм	–	2,1	1,9	1,8	1,7	1,7	1,6	1,5	1,4	1,2
C_{max}, мол.%										
анализ	0,1	–		–	0,4	–	–	–	0,7	1,0
расчет	0,10	0,20	0,29	0,32	0,40	0,42	0,47	0,54	0,71	1.00
[ ], 10^{17} см$^{-3}$	68	3,2	9,0	1,7	18	3,0	10	5,7	14	12

в сфалерите при разных C приведены на рис. 3.15. Как следует из рис. 3.15, изменение относительной концентрации различных центров при содержании примеси < 0.1 мол.% несущественно. Такое же положение характерно и для GaP · N. Однако для ZnS · O, когда $C > 0,1$ мол.%, содержание изолированных центров A_0 и дальних пар A_i резко уменьшается, а пары в ближайших узлах $A_{1,2}$ начинают преобладать. Таким образом, при больших концентрациях кислородных ловушек возбуждения имеет место изменение относительного содержания всех типов центров в пользу ближайших пар.

Исследования поведения полос катодолюминесценции образцов с различным содержанием кислорода при высокой интенсивности возбуждения проведены в растровом электронном микроскопе по методике [320], а также при возбуждении импульсами длительностью 3–20 нс при плотности тока в импульсе 10^2–10^3 А · см$^{-2}$ и средней энергии электронов 200 кэВ по методике [184]. Спектральное разрешение в обоих случаях было 0,3–0,5 нм.

На рис. 3.16 приведены спектры катодолюминесценции и зависимость относительной интенсивности отдельных полос катодолюминесценции при 100 К от плотности возбуждения для образца сфалерита, выращенного из расплава [321], у которого в спектре катодолюминесценции при малом уровне возбуждения наблюдались основные группы полос изоэлектронных центров: изолированных O_S- и O_S-O_S-пар (рис. 3.16, *а*). По данным активационного и рентгеноструктурного анализов содержание кислорода в образце ~0.2 мол.%.

Оценка максимальной плотности возбуждения в РЭМ дает величину ~ 10^{26} см$^{-3}$ · с$^{-1}$. Если принять время жизни неравновесных носителей заряда для разрешенных электронных переходов равной 10^{-8} с, то при используемой плотности возбуждения будут насыщаться по интенсивности центры, концентрация которых 10^{18} см$^{-3}$. Действительно, с увеличением плотности тока J, согласно рис. 3.16, полосы изолированных кислородных центров A_0 не насыщаются по интенсивности. Этого и следовало ожидать, так как концентрация A_0-центров высока (см. рис. 3.15). Для полос A_3^p или A_7^p наблюдается некоторое замедление при больших плотностях возбуждения в нарастании интенсивности люминесценции. Хотя концентра-

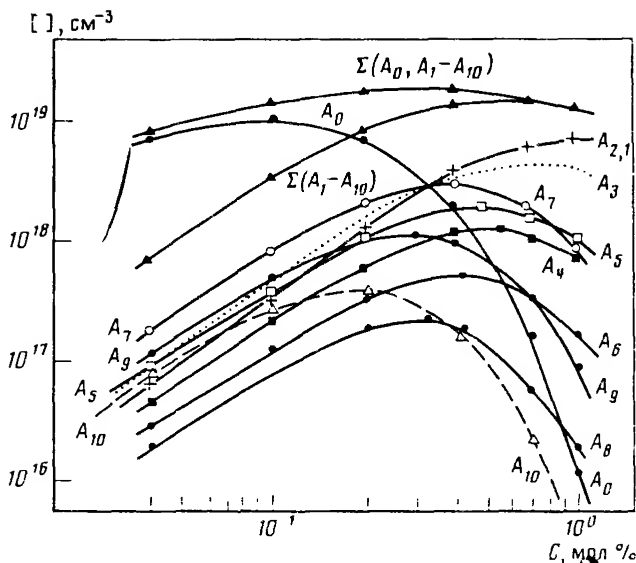


Рис. 3.15. Зависимость концентрации различных типов кислородных центров от содержания растворенного в ZnS кислорода

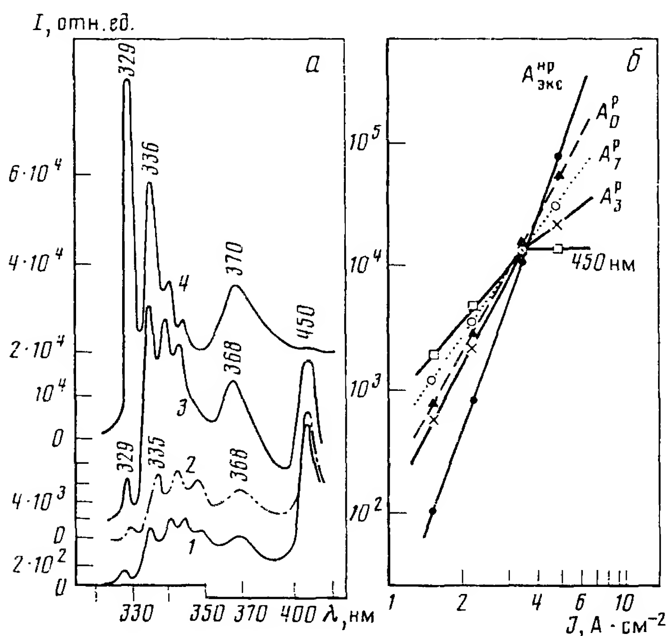


Рис. 3.16. Изменение спектров КЛ при 100 К (*а*) и интенсивности отдельных полос (*б*) монокристалла сфалерита с ростом уровня возбуждения (кривые *1* → *4*)

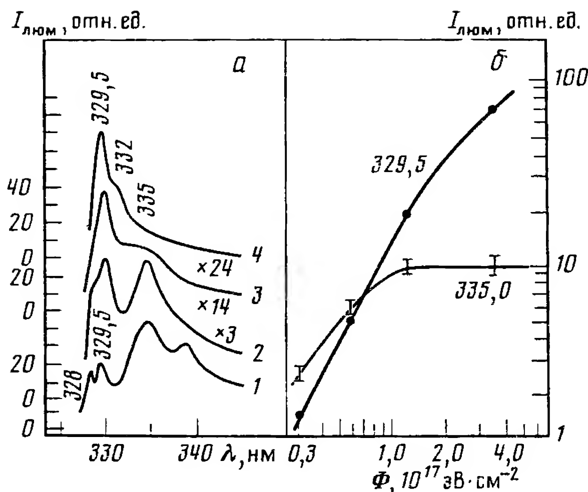


Рис. 3.17. Изменение спектра КЛ при 90 К (а) и интенсивностей полос 335 и 329,5 нм (*б*) монокристалла сфалерита с ростом дозы возбуждения в импульсе (кривые *1* → *4*)

ция пар A_3 и A_7 сравнительно велика (см. рис. 3.15), можно ожидать, что начнется насыщение их в условиях нашего эксперимента. Действительно, наблюдаемая сверхлинейность изменения $I_{люм} \sim f(J)$ (см. рис. 3.16) свидетельствует о начале вынужденного испускания. При этом растет квантовый выход и возможно насыщение при той же плотности возбуждения бо́льшего числа центров [322]. За поведением остальных полос проследить сложно, так как они перекрываются фононными повторениями A_0^p-полосы.

При донорно-акцепторной рекомбинации с увеличением плотности возбужения до 10^{26} см$^{-3}$ · с$^{-1}$ можно было ожидать насыщения по интенсивности всех полос краевого свечения, поскольку время жизни неравновесных носителей в этом случае достигает 10^{-2} с и концентрация центров сравнительно мала 10^{16}–10^{17} см$^{-3}$ [149]. Поэтому полученные результаты являются дополнительным подтверждением предлагаемой интерпретации полос в области краевого спектра ZnS · O, как обусловленного кислородными ловушками возбуждения.

Исследования зависимости интенсивности катодолюминесценции от плотности тока возбуждения для полос изоэлектронных центров при уровнях 10^{26}–10^{27} см$^{-3}$ · с$^{-1}$ были проведены при импульсном возбуждении по методике [184]. Доза в импульсе менялась диафрагмированием пучка электронов. Спектры катодолюминесценции фиксировались с облучаемой стороны образца в максимуме импульса с помощью монохроматора МДР-3, ФЭУ и скоростного осциллографа И2-3А. Временное разрешение всего измерительного тракта было 5 нс. В этих условиях удается достигнуть насыщения по интенсивности полос A_3^p, A_0^p и группы перекрывающихся полос A_4^p–A_j^p при концентрациях растворенного кислорода в кристаллах 10^{19} см$^{-3}$. В частности, на рис. 3.17 приведены такие данные для A_0^p-полосы. При глубине проникновения пучка $2 \cdot 10^{-4}$ см

[149] для кривых рисунка 3.17,*а* концентрация возбужденных центров составляет $1 \cdot 10^{18}$ (*1*); $2 \cdot 10^{18}$ (*2*), $6 \cdot 10^{18}$ (*3*) и $1 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$ (*4*) С увеличением плотности возбуждения A_0^p-полоса выходит на насыщение и промеряется как ступенька на спаде более коротковолновых компонент, обязанных проявлению кооперативных свойств экситона в ZnS (см. разд. 2.2).

Скорость времени затухания отдельных полос спектра кислородных центров исследовалась по той же методике [184]. Для образцов, исследованных нами, малые времена послесвечения были обнаружены для полос 328 нм ($A^{нр}_{экс}$), 336 нм (A_0^p) и 368 нм (A_3^p): при изменении плотности возбуждающего импульса на порядок ($5 \cdot 10^{25}$–$5 \cdot 10^{26}$ $см^{-3} \cdot с^{-1}$) послесвечение в этих полосах остается короче 15 нс. Для излучения при длинах волн 339 нм и 440 нм наблюдались бóльшие времена и более сложный закон затухания. В частности, для полосы 339 нм, исследованной на образцах, выращенных из газовой фазы, кинетику спада послесвечения можно описать суммой двух экспонент с τ_1 = 43 нс (50%) и τ_2 = 300 нс (50%). Описанные экспериментальные факты согласуются с результатами, полученными для центров локализации экситонов в работах по щелочно-галоидным кристаллам [290, 291].

Анализируя весь комплекс особенностей спектров кислородных центров в сульфиде цинка в области 335–430 нм, можно заключить, что все они находят объяснение в рамках модели релаксированных состояний и тем самым доказывают существование таких состояний на O_S-, O_S- O_S-центрах в сульфиде цинка.

3.8. ИЗМЕНЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ВЮРЦИТА И СФАЛЕРИТА ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ КИСЛОРОДОМ

Вюрцит. Как показано в разд. 2.2, для системы ZnS–ZnO характерно образование ограниченных твердых растворов замещения и существенное изменение параметров решетки ZnS при растворении кислорода [153–156, 209, 213], что может сопровождаться изменением ширины запрещенной зоны. По данным ряда работ смещение края пропускания [155], максимумов полос видимой люминесценции [174, 155], а также узколинейчатого краевого спектра [209, 213] свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны ZnS при растворении кислорода. Однако, как показано выше, кислород в ZnS образует центры, которые могут влиять на край поглощения и краевой спектр. Первоначально считалось, что изоэлектронная примесь либо дает центры, связывающие электронные возбуждения (при этом E_g – ширина запрещенной зоны матриц не изменяется), либо приводит к изменению E_g, т.е. оба эффекта взаимно исключают друг друга. В настоящее время и для других систем, например CdS · Te [162], обнаружено, что при сравнительно малых концентрациях изоэлектронная примесь дает центры, связывающие электронные возбуждения, а при больших концентрациях влияет на изменение ширины запрещенной зоны. Теоретически вопрос этот мало изучен. Поэтому мы приводим только экспериментальные результаты исследования изменения ширины запрещенной зоны ZnS при растворении кислорода. Данные получены по смещению полос в спектрах отражения и катодолюминесценции сульфи-

да цинка. Концентрация растворенного кислорода в ZnS определялась по изменению параметров решетки (см. разд. 1.4).

Исследовались в основном порошки марки "для люминофоров", предварительно прошедшие термообработку в вакууме 10^{-5} торр при 700 °C и содержащие более 2% кислорода по данным активационного анализа. Кислород в ZnS растворяли прокаливанием в парах цинка при давлениях 0,2–5 атм и температуре 1100 °C с последующей закалкой. Исследования изображения образцов в растровом электронном микроскопе в свете катодолюминесценции показали, что легирование порошков при высокотемпературном отжиге в парах ценка приводит к сравнительно равномерному распределению кислорода в решетке. Этому способствует, по-видимому, увеличение концентрации серных вакансий, что облегчает диффузию кислорода в ZnS. Отжиг в цинке, кроме того, способствует переходу кубической структуры ZnS в гексагональную, уменьшая количество дефектов упаковки в вюрците.

Для определения ширины запрещенной зоны мы воспользовались исследованиями положения *A*-экситонной полосы в спектрах отражения и катодолюминесценции, которую в присутствии кислорода, скорее всего, следует интерпретировать как $A^{нр}$. Порошки перед съемкой травились в уксусной кислоте для удаления поверхностного ZnO.

При малых концентрациях растворенного кислорода об изменении положения *A*-экситонной полосы ZnS при 80 К можно судить по спектрам отражения. Оказалось, что рост концентрации O_S от 0,1 до 0,3 мол.% в порошках и монокристаллах 2*H* ZnS приводит к смещению *A*-полосы в отражении в длинноволновую сторону до 322,4 нм. При бо́льшем содержании кислорода в ZnS *A*-экситонная полоса обычно не наблюдается ни в отражении, ни в излучении при азотных температурах. По-видимому, увеличение концентрации все более глубоких кислородных центров с ростом уровня легирования кислородом (см. рис. 3.15) приводит на каком-то этапе к нестабильности нерелаксированных возбуждений (см. разд. 3.9) из-за понижения барьера для релаксации.

Изменение структуры спектра ZnS, сильно легированного кислородом, удается проследить по температурной зависимости катодолюминесценции. Как видно из рисунка 3.18, экситонные полосы с повышением температуры выше 150 К появляются при загасании краевого свечения и при 300 К преобладают в ультрафиолетовой области. При 0,3 мол.% кислорода обычно наблюдаются две полосы с энергетическим зазором между ними ~50 мэВ. С повышением уровня легирования они смещаются в длинноволновую сторону, причем зазор увеличивается до ~90–130 мэВ. Одновременно растут интенсивность и ширина длинноволновой полосы по сравнению с коротковолновой (см. рис. 3.18, *в*; 3.20, *г*).

Как показано в [291], при введении изоэлектронной примеси возможно образование наряду с релаксированными состояниями также нерелаксированных на той же примеси состояний с энергией связи, мало отличающейся от энергии связи свободного экситона (см. разд. 3.9). Связанному на кислороде экситону (нерелаксированные состояния $A^{нр}$) можно сопоставить коротковолновую полосу, возникающую в катодолюминесценции с ростом концентрации кислорода. Полосы свободного экситона при этом не наблюдаются [290]. При малых концентрациях растворенного

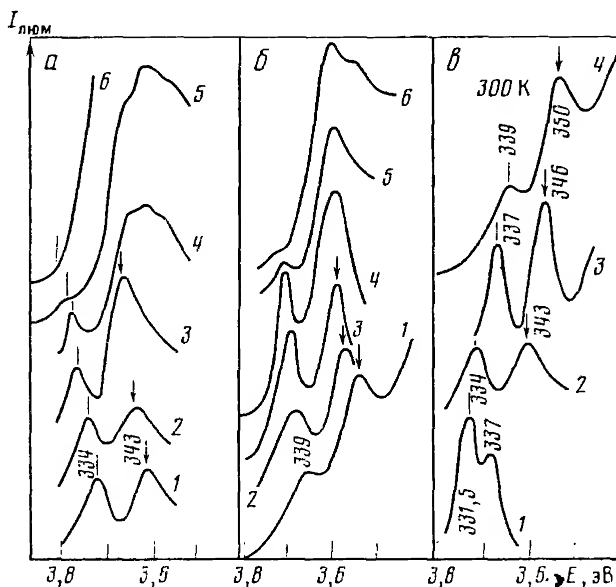


Рис. 3.18. Изменение спектров КЛ порошков вюрцита с температурой при постоянной концентрации кислорода (*а*, *б*) и от концентрации кислорода при 300 К (*в*)

а – $[O_S]$ = 0,1 мол.%; *T* = 300 (*1*); 250 (*2*); 230 (*3*); 200 (*4*); 167 (*5*); 80 К (*6*); *б* – то же, что и *а*, при $[O_S]$ = 0,4 мол.%; *в* – $[O_S]$ = 0,1 (*1*); 0,4 (*2*); 0,8 (*3*); 1,1 мол.% (*4*)

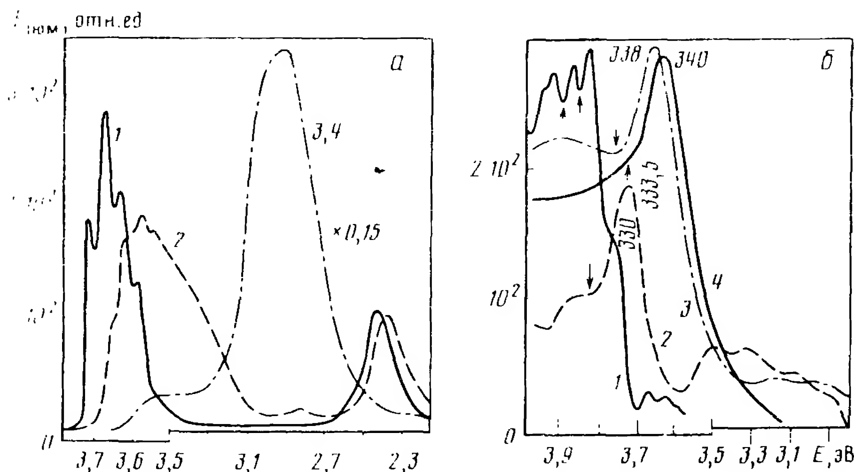


Рис. 3.19. Спектры фотолюминесценции при 80 К (*а*) порошков 2*H* ZnS с содержанием кислорода 0,1 (*1*); 0,4 (*2*); 0,8 (*3*); 1,1 мол.% (*4*) и спектры возбуждения (*б*) красной (*1*), зеленой (*2*) и синей (*3,4*) полос для этих порошков при 80 К

кислорода длинноволновое смещение с ростом [O_S] полос $A^{нр}$ может быть обусловлено тем, что образуются все более глубокие O_S O_S-центры (см. рис. 3.15). Максимальное смещение достигается, если возникает полоса $A^{нр}_{1,2}$ на ближних O_S–O_S-парах с энергией связи ~40 мэВ (см. табл. 3.6). Полосы катодолюминесценции $A^{нр}_{1,2}$ ($A^{нр}_3$) при больших концентрациях примеси должны преобладать при комнатной температуре, поскольку энергия связи на этих центрах порядка или больше kT. Существование релаксированных состояний обусловливает длинноволновую полосу в спектрах катодолюминесценции при 300 К (см. рис. 3.18, *в*).

Исследование спектров возбуждения фотолюминесценции тех же порошков при 80 К показали, что при малых концентрациях растворенного кислорода краевая и зеленая фотолюминесценция (рис. 3.19, *а*) возбуждаются в основном через зону проводимости *2H* ZnS (рис. 3.19, *б*, кривая *1*). Минимумы кривой возбуждения в этой области совпадают по спектральному положению с экситонными полосами вюрцита. Положение основных *А*-, *В*-экситонных полос тех же образцов, определенное из спектров отражения или температурной зависимости катодолюминесценции для 80 К, показано на рис. 3.19, *б* стрелками. Увеличение содержания растворенного кислорода приводит к размытию тонкой структуры, соответствующей экситонным *А*-, *В*-, *С*-полосам и сдвигу основного максимума возбуждения в длинноволновую сторону (рис. 3.19, *б*, кривые *2–4*).

С увеличением концентрации кислорода роль релаксированных состояний возрастает. Это обусловливает увеличение относительной интенсивности длинноволновой полосы. Кроме того, усиливается вклад все более глубоких центров O_S–O_S (см. рис. 3.15). Это приводит (см. далее рис. 3.25, *в*) к изменению энергетического зазора между двумя полосами катодолюминесценции, наблюдаемыми при 300 К (см. рис. 3.18). В краевой области смещение длинноволновой полосы по отношению к коротковолновой возможно, согласно врезке рис. 3.25, примерно на 130 мэВ, поскольку с увеличением концентрации кислорода начинает преобладать полоса $A^{р}_5$ (см. рис. 3.15) и мы промеряем ее в катодолюминесценции при 300 К наряду с коротковолновой $A^{нр}_1$, обязанной нерелаксированным состояниям. Последующая компонента $A^{р}_3$ спектра релаксированных состояний уже существенно удалена спектрально от группы полос дальних пар, поэтому ее не видно в краевой области.

Итак, учитывая природу полос высокотемпературной катодолюминесценции сильнолегированных образцов ZnS·O, попробуем проанализировать изменение ширины запрещенной зоны вюрцита с ростом [O_S] по положению коротковолновых полос катодолюминесценции нерелаксированных состояний (см. рис. 3.25, *а*). По-видимому, ширина запрещенной зоны ZnS при введении кислорода может изменяться и при сравнительно малых концентрациях примеси, которая влияет на верхние уровни валентной зоны. Однако при [O_S] $<$ 0,4 мол.% этот эффект в спектрах маскируется образованием нерелаксированных возбужденных состояний $A^{нр}$ (см. рис. 3.25, *а*). Максимальное длинноволновое смещение полос $A^{нр}$ не может превышать величину энергии связи нерелаксированных экситонных состояний на $A^{нр}_1$-центрах ~40 мэВ (см. разд. 3.9). Согласно рис. 3.25, *а*, для вюрцита смещение коротковолновой полосы като-

долюминесценции при $[O_S] > 0,4$ мол.% достигает 0,1 эВ, т.е. при больших уровнях легирования, кроме образования связанного экситона, имеет место уменьшение ширины запрещенной зоны при одновременном уменьшении параметров решетки в системе ZnS·O. Это вызвано, по-видимому, ослаблением тетраэдрических связей ZnS из-за усиления ионной составляющей ZnO при растворении кислорода. Считая, что в спектрах катодолюминесценции мы наблюдаем в качестве коротковолновой полосы нерелаксированные состояния $A_1^{нр}$ с $\epsilon^{нр} \approx 40$ мэВ, можно оценить, что изменение ширины запрещенной зоны вюрцита при $[O_S] \approx$ ≈ 1 мол.% порядка 50–60 мэВ.

Сфалерит. В отличие от вюрцита для большинства монокристаллов сфалерита, выращенных различными методами, присутствие в решетке кислорода во многих случаях не проявляется в длинноволновом смещении полос экситонных спектров. Например, типичное положение $A^{нр}$-полосы для расплавных сфалеритов соответствует 326,0–326,4 нм, хотя содержание кислорода в них значительное – 10^{19} см$^{-3}$. Это послужило основанием для вывода [201] о том, что ширина запрещенной зоны сфалерита уменьшается при растворении кислорода иначе, чем вюрцита. Однако нет прямых оснований считать, что введение одной и той же примеси в узлы решетки таких близких по свойствам структур, как вюрцит и сфалерит, должно приводить к существенно различным искажениям электронной системы кристалла. Скорее, различие это может быть связано с особенностями структуры вюрцита и сфалерита, меньшей растворимостью кислорода в сфалерите, а также образованием плоских дефектов.

Как мы уже отмечали, вюрцит 2*H* ZnS сравнительно легко растворяет кислород в значительных концентрациях, реагируя на примесь деформацией решетки, ведущей к изменению параметров *c* и *a*, их отношения *c*/*a* и ширины запрещенной зоны. Близкая к идеальной плотной упаковке структура сфалерита с жестконаправленными тетраэдрическими sp^3-связями менее терпима к деформациям и компенсирует напряжения сжатия, возникающие при легировании кислородом, путем образования дефектов упаковки.

В связи с повышенной дефектностью при легировании сфалерита кислородом (в парах цинка) $A^{нр}$-полосы размываются сильнее, чем для вюрцита. Кроме того, спектры усложняются из-за присутствия полос 2*H*-фазы. Это особенно характерно для порошков, полученных прокалкой при температуре 1000 °С, близкой к температуре фазового перехода сфалерит–вюрцит, хотя полосы 2*H*-фазы в спектрах намечаются уже для температур обработки 850 °С, если образцы охлаждались медленно – 100 °С/ч [119, 173].

На рис. 3.20 представлены при разных температурах спектры катодолюминесценции порошков сфалерита с различной концентрацией растворенного кислорода. В качестве дополнительных данных на рис. 3.21 мы приводим температурные зависимости полуширины экситонных полос отражения сравнительно чистых по кислороду образцов ZnS. Образец, соответствующий рис. 3.20, *а*, с малым количеством растворенного кислорода, получен прокалкой при 1000 °С в парах серы при давлении 0,2 атм. Его $A^{нр}$-полоса при 80 К занимает положение 329 нм и

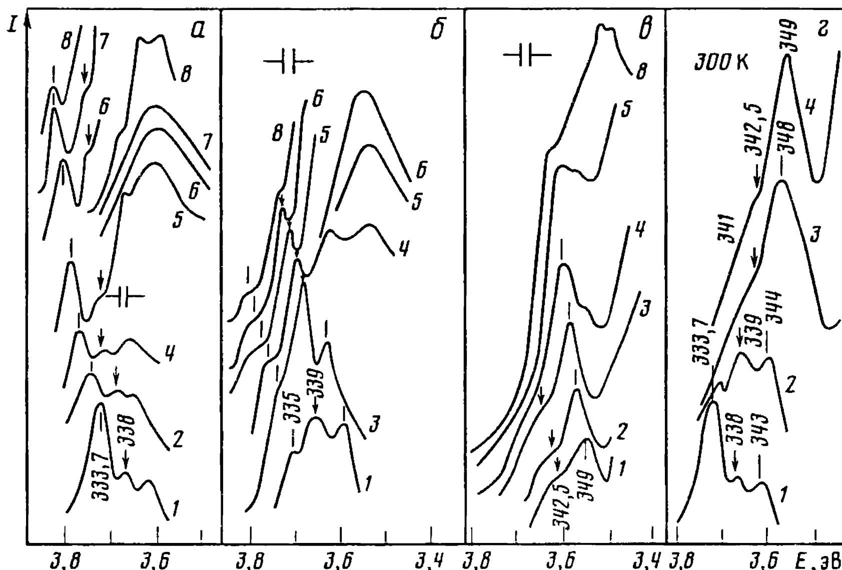


Рис. 3.20. Изменение спектров КЛ порошков сфалерита с температурой при постоянной концентрации кислорода $[O_S]$ = 0,15 (*а*); 0,3 (*б*); 0,6 мол.% (*в*) и от концентрации кислорода при 300 К (*г*)

а–в – *T* = 300 (*1*), 250 (*2*), 230 (*3*), 200 (*4*), 150 (*5*), 130 (*6*), 106 (*7*), 80 К (*8*); *г* – $[O_S]$ = 0,15 (*1*); 0,3 (*2*); 0,5 (*3*); 0,6 мол.% (*4*)

слабо выявляется на коротковолновом спаде краевого излучения. При 300 К максимум этой полосы отчетливо промеряется и расположен при 338,0 нм (смещение показано стрелками). Кроме нее, в спектрах наблюдается более коротковолновая составляющая, которая при 300 К соответствует 333,7 нм. Смещается она с температурой с тем же коэффициентом, что и полоса 338 нм. Можно полагать, что полоса 333,7 нм обязана 2*H* ZnS·O. Действительно, в отражении таких образцов при 77 К гексагональная фаза также дает слабые *A*- и *B*-полосы 324, 1 и 321, 5 нм, в то время как 3*C*-фаза представлена полосой 326,9 нм. Во многих случаях в спектрах катодолюминесценции полосы 2*H*-фазы более интенсивны, чем полосы 3*C* ZnS, в том числе и длинноволновая составляющая 343 нм при 300 К (см. рис. 20,*а*, *г*, кривые *1*). Такие спектры типичны для образцов сфалерита, прокаленных в парах серы и имеющих повышенную концентрацию дефектов упаковки и включения 2*H* ZnS.

С увеличением давления паров цинка при термообработке и соответственно с увеличением в порошках 3*C* ZnS количества растворенного кислорода растет относительная интенсивность длинноволновой полосы катодолюминесценции сфалерита (см. рис. 3.20, *г*). При этом увеличение дефектности решетки приводит к тому, что уже при $[O_S] \geqslant 0{,}5$ мол.% коротковолновая полоса почти неразличима в спектрах катодолюминесценции 3*C* ZnS·O (см. рис. 3.20, *в* и *г*, кривая *4*). Для сильнолегированного 3*C* ZnS·O длинноволновое смещение наблюдается и для полос спектров возбуждения фотолюминесценции в видимой области (рис. 3.22).

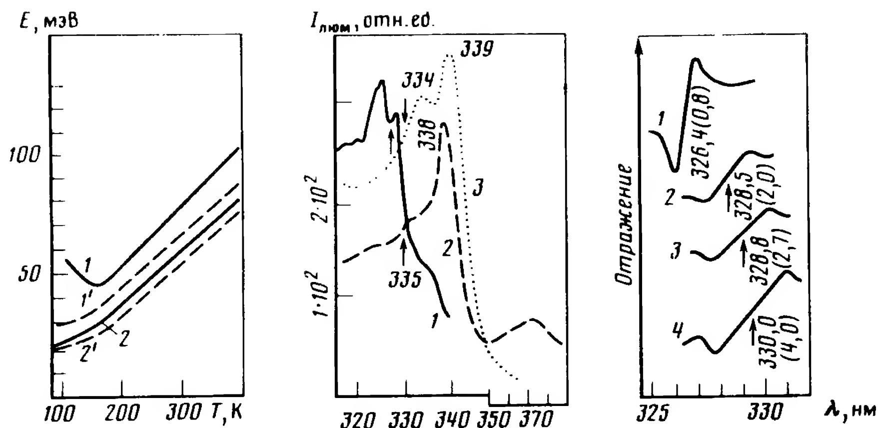


Рис. 3.21. Температурная зависимость полуширины экситонной $A^{нр}$-полосы катодолюминесценции нелегированных монокристаллов (*1*,*2*) и пленок (*1'*, *2'*) вюрцита (*1*, *1'*) и сфалерита (*2*, *2'*)

Рис. 3.22. Спектры возбуждения краевой (*1*) и зеленой (*2*,*3*) фотолюминесценции при 80 К для порошков 3*C*ZnS · O с содержанием растворенного кислорода 0,15 (*1*); 0,5 (*2*) и 0,6 мол.% (*3*)

Рис. 3.23. Микрофотограммы спектров отражения монокристаллов 3*C* ZnS при 77 К, исходного (*1*) и термообработанных в парах цинка при давлении 0,5–8 атм (*2*–*4*)

Так же, как для гексагональных порошков, эти спектры в случае малой концентрации растворенного кислорода имеют основной максимум возбуждения полос видимой люминесценции в ультрафиолетовой области. В этой спектральной области на кривой возбуждения промеряются отчетливые экстремумы (рис. 3.22, кривая *1*), соответствующие основным экситонным полосам 3*C* ZnS, положение *A*-полосы отмечено стрелками. Максимум возбуждения с увеличением уровня легирования занимает положение 339 нм (кривая *3*).

В спектрах возбуждения сфалерита также проявляются полосы, обязанные дефектам упаковки и гексагональной фазе. Например, для образца, спектр которого представлен на рис. 3.22 кривой *3*, положение экситонной полосы сфалерита, найденное из отражения $A^{нр}$, 328,0 нм. Ей соответствует основной для этой фазы максимум возбуждения $A^{р}$ 339 нм. Наряду с этим в спектре возбуждения наблюдается вторая компонента $A^{р}$ 334 нм. Последнюю из исследований температурной зависимости катодолюминесценции того же образца можно сопоставить с 2*H* ZnS·O-фазой.

В спектрах отражения сфалерита при легировании кислородом $A^{нр}$-полосы также смещаются в длинноволновую сторону. Эта серия опытов была проведена на сколах монокристаллов сфалерита, выращенного из расплава. Образцы подвергались равновесному отжигу при 1150 °C в парах цинка с последующей закалкой. Давление паров цинка в ампулах изменялось от 0,5 до 8 атм. Оказалось, что спектр отражения при 77 К и в результате такой термообработки смещается в длинноволновую сторону до 328–330 нм (рис. 3.23), причем экситонные полосы в спектрах

отражения монокристаллов удается промерять даже при значительном уширении. Наиболее стабильно максимальные длинноволновые сдвиги полос промеряются для кристаллов, обработанных при давлении паров цинка 8 атм. Для определения концентрации растворенного кислорода в объеме монокристаллов мы воспользовались значениями плотности образцов, которые составили для исходного и термообработанных в парах цинка при 4, 6 и 8 атм 4,0921; 4,0908; 4,0904 и 4,0902 г/см^3 соответственно [151]. Столь большое уменьшение плотности образцов при термообработке в парах цинка не может быть объяснено возникновением собственных точечных дефектов, тем более что при избытке цинка в газовой фазе в решетке возникает межузельный цинк, который должен увеличивать плотность. Растворение кислорода в кристаллах с образованием твердого раствора замещения должно давать уменьшение плотности. В этом случае

$$[O_S] = (\Delta\rho + \Delta C A_{Zn})/A_0, \qquad (3.7)$$

где $\Delta\rho$ – уменьшение плотности исходного образца при обработке в парах цинка; ΔC – увеличение в кристалле концентрации межузельного цинка, оцененное по диаграмме (рис. 1.9) для давлений паров цинка 4, 6 и 8 атм как $2{,}5 \cdot 10^{17}$; $3 \cdot 10^{17}$ и $4 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ соответственно; A_{Zn}, A_0 – масса атомов цинка и кислорода, г; $[O_S]$ – концентрация растворенного кислорода в ZnS, см$^{-3}$.

Концентрации растворенного кислорода, полученные по уменьшению плотности, для давлений паров цинка 4, 6 и 8 атм составили 0,2; 0,28 и 0,3 мол.% соответственно. Эти результаты согласуются с диаграммой рис. 1.17, что косвенно подтверждает правильность наших выводов. Вычисленные значения $[O_S]$ согласуются и с результатами рентгеноструктурного анализа для тех же кристаллов при введении поправки на дефекты упаковки. При максимальной из приведенных концентраций $[O_S]$ в ZnS 0,28–0,3 мол.% должны преобладать A_3–$A_{1,2}$-центры (см. рис. 3.15) и соответствующие им полосы $A^{нр}_{3-1}$ связанного экситона (см. далее табл. 3.6). В пределах ошибки эксперимента это согласуется с данными наших оптических исследований, согласно которым наблюдаются полосы 328–330 нм (рис. 3.23).

Для порошков 3*C* ZnS·O с содержанием кислорода до 1 мол.% мы наблюдали такое же предельное смещение $A^{нр}$ полос до 330,3 и 330,1 нм при 77 K у разных образцов. Эти результаты свидетельствуют о том, что длинноволновое смещение экситонных *A*-полос сфалерита не превышает величину смещения полос нерелаксированных возбужденных состояний на кислороде (см. далее рис. 3.25, *б*).

Эксперименты на пластически деформированных образцах показали, что при движении дислокаций существенно повышается концентрация кислородных центров (рис. 3.24) и, возможно, наблюдается начало процесса уменьшения ширины запрещенной зоны 3*C* ZnS·O. Как видно из рисунка, в отсутствие дефектов упаковки экситонные спектры сфалерита (кривые *3*) испытывают существенно длинноволновое смещение по сравнению с *A*-экситоном исходного ZnS (кривые *1*). При этом полосы спектра релаксированных возбуждений на кислороде исчезают.

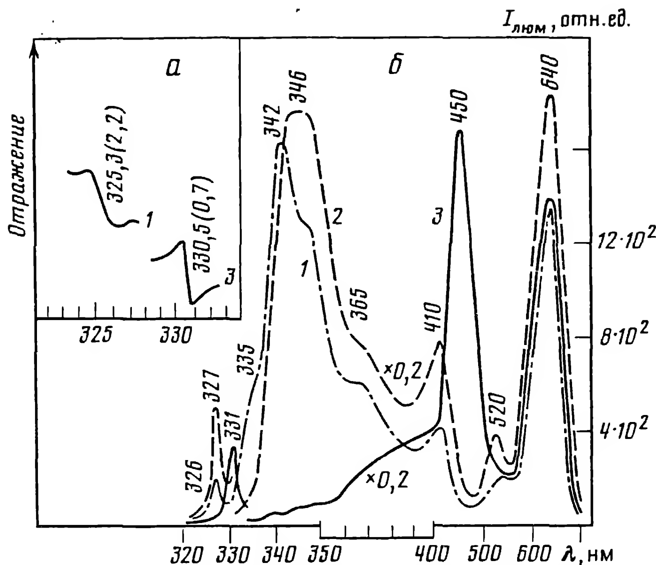


Рис. 3.24. Спектры отражения при 77 К (*а*) и катодолюминесценции при 80 К (*б*) образца расплавного сфалерита (*1*), термообработанного для получения 4*H*-структуры, и того же образца, деформированного на 10 (*2*) и 15% (*3*)

Таким образом, для сульфида цинка реализуется случай, когда при малых концентрациях растворенный кислород играет роль ловушек, связывающих электронные возбуждения с образованием $A^{нр}$- и $A^{р}$-состояний, а при больших концентрациях приводит к изменению ширины запрещенной зоны ZnS·O. На рис. 3.25 суммированы рассмотренные выше данные о положении экситонных полос в спектрах КЛ и отражения вюрцита (*а*) и сфалерита (*б*) с различным содержанием растворенного кислорода. На врезке рис. 3.25, *в* показано, какие переходы могут давать полосы излучения в краевой области спектра. Согласно этой схеме, для нанесения экспериментальных точек выбирались наиболее коротковолновые полосы спектра краевой КЛ. При малых концентрациях кислорода использовались данные по положению экситонных полос в спектрах отражения. Как видно из рис. 3.25, экспериментальные точки при малых концентрациях кислорода укладываются в схему расположения уровней $A^{нр}$. Эти уровни нанесены на тех же рисунках справа в виде штрихдиаграмм, отражающих, кроме положения в спектре полос $A^{нр}$, и их относительную интенсивность по числу эквивалентных центров в решетке. Из рисунка видно, что для сфалерита (см. рис. 3.25, *б*) наблюдаемые в спектре длинноволновые сдвиги экситонных полос не выходят за пределы $A^{нр}_{1,2}$, а в решетке вюрцита при $[O_S] > 0{,}4$ мол.% имеет место уменьшение ширины запрещенной зоны.

Подводя итог исследованиям спектров изоэлектронных кислородных центров, можно заключить следующее. В условиях, благоприятствующих образованию твердого раствора замещения $ZnS{\cdot}O_S$, при содержании кислорода $\leqslant 10^{18}$ см$^{-3}$ образуются преимущественно O_S-центры. Они дают

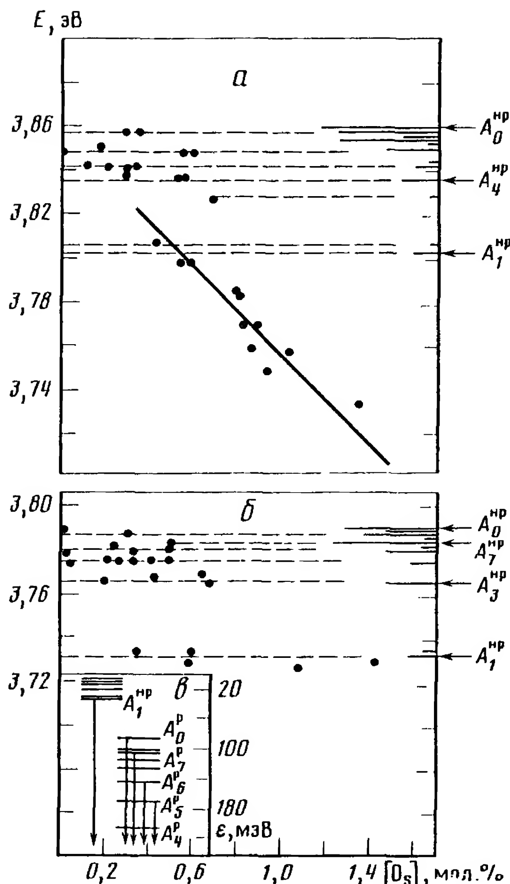


Рис. 3.25. Сопоставление расчетных штрихдиаграмм (см. правые шкалы) и спектрального положения полос катодолюминесценции $A^{нр}$ связанного на кислородных центрах экситона (точки) для образцов вюрцита (*а*) и сфалерита (*б*) с разным содержанием растворенного кислорода, а также излучательные переходы с уровней нерелаксированных и релаксированных состояний в валентную зону для краевой области спектра (*в*)

полосы связанного экситона. Релаксированные состояния не выявляются ни в поглощении, ни в люминесценции на фоне эффектов, обязанных присутствию собственных дефектов (см. гл. 4), неконтролируемых примесей или комплексов их с кислородом. (Содержание кислорода $\leqslant 10^{18}$ см$^{-3}$ ниже предела чувствительности методик рентгеноструктурного и активационного анализов.) При концентрациях 10^{18}–$6 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ кислород в растворенном состоянии может быть обнаружен в ZnS по спектрам релаксированных и нерелаксированных состояний O_S- и O_S–O_S-центров. Эффекты, обязанные этим центрам в излучении и поглощении самоактивированного сульфида цинка, преобладают в спектрах, поскольку содержание неконтролируемых примесей и собственных дефектов в нем на 1–2 порядка ниже. Положение экситонных полос не

определяет в таких системах ширину запрещенной зоны. При концентрациях $>0,4$ мол.% кислорода возможно образование твердых растворов замещения $ZnS{\cdot}O_S$ с изменением ширины запрещенной зоны. Распад их должен приводить к образованию в ZnS оксидных выделений.

3.9. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВОЙСТВ РЕЛАКСИРОВАННЫХ И НЕРЕЛАКСИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ЦЕНТРАХ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В A^3B^5, A^2B^6 и A^1B^7

Рассмотренные особенности спектров кислородных ловушек возбуждения в сульфиде цинка позволяют сопоставить свойства подобных центров в ряду соединений A^3B^5, A^2B^6, A^1B^7 и в твердых растворах на основе соединений A^2B^6. Как полупроводниковое соединение сульфид цинка, легированный кислородом, обнаруживает в спектрах те же группы полос, которые наблюдались в спектре связанного экситона у $GaP{\cdot}N$, а также общие закономерности в их температурной зависимости и изменении интенсивности полос с плотностью возбуждения.

Однако, обладая ионно-ковалентной решеткой с большим вкладом ионной составляющей, ZnS может иметь черты, общие со щелочно-галоидными кристаллами, в частности имеет релаксированные состояния наряду с нерелаксированными на одних и тех же кислородных центрах. Эти состояния разделены активационным барьером δ (см. рис. 3.13,*а*). Свободный экситон в такой системе становится нестабильным. Как известно, в полупроводниковых системах автолокализации экситонов не наблюдается. Это относится и к сульфиду цинка, но с введением кислорода система $ZnS{\cdot}O$ обнаруживает богатый набор примесных центров от слабо деформирующих решетку O_S-центров до вызывающих максимальное искажение ближних $O_S{-}O_S$-пар. В такой системе нерелаксированные и релаксированные на одной и той же примеси возбуждения могут быть сопоставлены со свободным и автолокализованным экситоном щелочно-галоидных кристаллов [181, 290, 291]. Система $ZnS{\cdot}O$ является примером перехода от ситуаций, когда при малых концентрациях кислорода и высоком уровне возбуждения стабильны нерелаксированные состояния, к ситуациям, в которых при больших концентрациях кислорода и малых уровнях возбуждения наблюдаются преимущественно релаксированные состояния центров. С ростом концентрации кислорода относительная интенсивность полос нерелаксированных и релаксированных состояний изменяется в пользу последних по той причине, что барьер для релаксации δ с увеличением концентрации кислорода несколько уменьшается. Переход с ростом концентрации кислорода к более глубоким центрам проявляется для нерелаксированных возбуждений в дискретном длинноволновом сдвиге ($A_0^{нр}$, $A_{10}^{нр}$, ..., $A_4^{нр}$, $A_3^{нр}$, $A_{2,1}^{нр}$) полос излучения и поглощения, а для релаксированных состояний – в переходе от сравнительно узких полос краевого спектра к широкополосному видимому. При этом плавное уширение $A_0{-}A_4$-полос сменяется при образовании $A_3{-}A_1$-центров с $[O_S] \geqslant 0,4$ мол.% резким увеличением их ширины (как для $A^р$, так и для $A^{нр}$). Простой расчет максимально допустимой силами кулоновского взаимодействия энергии связи центров с единичным (эффективным) зарядом показывает, что образование A_3- и $A_{2,1}$-центров в решетке

ZnS невозможно без уменьшения расстояния в паре по сравнению с идеальной структурой. Подобные смещения центров при образовании парного дефекта наблюдались в щелочно-галоидных кристаллах.

На основе этих представлений, обобщающих сведения по изоэлектронным центрам в A^3B^5 и A^1B^7, рассмотрим некоторые особенности оптических свойств $ZnS{\cdot}O_S$, не затронутые ранее, а также спектры систем на основе соединений A^2B^6.

1. **Связанный экситон на кислородных центрах в ZnS.** Мы уже упоминали экспериментальные факты, свидетельствующие об образовании нерелаксированных (связанных) возбуждений на A_0, A_1, ..., A_j-центрах в ZnS. Так, на рис. 2.12 приведены спектры, свидетельствующие о проявлении этих состояний в спектрах поглощения и отражения монокристаллов *3C* ZnS и *2H* ZnS при 77 K. В разд. 3.8 описано, как проявляются они в катодолюминесценции сильнолегированных кислородом порошков, а на рис. 3.25 даны схемы уровней $A^{нр}$-состояний, характеризующие энергию связи возбуждений на различных типах кислородных центров. Кроме того, следует отметить, что при исследовании спектров отражения и поглощения при 77 K многих монокристаллов (и порошков) ZnS обнаруживается резко выраженный край поглощения около 330 нм. Это дополнительное поглощение охватывает более коротковолновую область спектра, чем поглощение, соответствующее релаксированным состояниям $E_0^р$ (табл. 3.4). Край $E_0^{нр} \approx 330$ нм коррелирует с появлением при 300 K наиболее длинноволновой полосы катодолюминесценции $A_{1,2}^{нр}$ в сильнолегированном ZnS·O (см. рис. 3.18; 3.20). Возникновение его связано с уширением и размытием полосы $A_{1,2}^{нр}$, которая в этих случаях дает не дискретную линию, а ступеньку дополнительного поглощения, заканчивающуюся длинноволновым краем ~330 нм.

Длинноволновые сдвиги просматриваются и при изучении температурной зависимости спектров поглощения (отражения) (см. разд. 2.5). В спектрах монокристаллов ZnS, чистых по кислороду, край поглощения около 330 нм и длинноволновые сдвиги экситонных полос отсутствуют. Обобщая имеющиеся у нас экспериментальные данные, приведем в табл. 3.6 спектр энергетических уровней $E_0^{нр}$ связанных состояний на кислородных центрах. Звездочками отмечены экспериментально наблюдаемые и идентифицированные полосы. Для характеристики всего спектра остальные компоненты рассчитаны по аналогии со спектром азота в GaP·N [292].

Как видно из табл. 3.6, в спектрах при 77 K полосы $A_0^{нр}$–$A_4^{нр}$, имеющие полуширину >4Å (см. рис. 3.23), должны перекрываться. В связи с этим при увеличении концентрации кислорода мы и наблюдаем для полос катодолюминесценции и отражения $A^{нр}$ длинноволновый сдвиг, который некоторые авторы принимают за плавный сдвиг полосы свободного экситона. Это характерно для образцов ZnS·O, в которых преобладают дальние кислородные пары.

Крайние компоненты нерелаксированных состояний $A_4^{нр}$, $A_3^{нр}$ и $A_{1(2)}^{нр}$ у монокристаллов при ~80 K могут разрешаться (см. табл. 3.6). В связи с этим нельзя однозначно утверждать, что усложнение структуры экситонной полосы (см. рис. 2.3; 3.17) при больших уровнях возбуждения обязано проявлению кооперативных свойств экситона, а не кислородным центрам.

Таблица 3.6. **Спектр связанного экситона (нерелаксированные состояния) на кислородных центрах в ZnS·O при 77 К**

Обозначения (число) центров	Положение полосы отражения, эВ (нм)	$\epsilon^{нр}$, мэВ
	Сфалерит	
$A^{своб}$	3,7951 (326,65)*	–
$A_0^{нр}$	3,7899 (327,10)*	5,2
$A_{10}^{нр}$ (24)	3,7884 (327,23)	6,7
$A_9^{нр}$ (36)	3,7881 (327,25)	7,0
$A_8^{нр}$ (6)	3,7876 (327,30)	7,5
$A_7^{нр}$ (48)	3,7871 (327,34)	8,0
$A_6^{нр}$ (8)	3,7864 (327,40)	8,7
$A_5^{нр}$ (24)	3,7849 (327,50)*	10,2
$A_4^{нр}$ (12)	3,7828 (327,70)	12,2
$A_3^{нр}$ (24)	3,7765 (328,20)*	18,6
$A_2^{нр}$ (6)	3,7580 (329,80)	37,2
$A_1^{нр}$ (12)	3,7566 (330,00)*	38,5
	Вюрцит	
$A^{своб}$	3,8660 (320,66)*	–
$A_0^{нр}$	3,8606 (321,0)*	5,4
$A_{15}^{нр}$ (36), $A_{14}^{нр}$ (12)	3,8592 (321,2)	6,8
$A_{13}^{нр}$ (12)	3,8580 (321,3)	8,0
$A_{12-10}^{нр}$ (48)	3,85721 (321,4)*	8,9
$A_9^{нр}$ (6)	3,8561 (321,5)	9,9
$A_{8,7}^{нр}$ (24)	3,8548 (321,7)*	11,2
$A_6^{нр}$ (6)	3,8517 (321,8)	14,3
$A_5^{нр}$ (12)	3,8506 (321,9)	15,4
$A_4^{нр}$ (18)	3,8470 (322,2)*	19,0
$A_3^{нр}$ (2)	3,8432 (322,6)*	22,8
$A_2^{нр}$ (6)	3,8298 (323,7)	36,2
$A_1^{нр}$ (12)	3,8276 (323,9)*	38,4

Неясным остается вопрос о величине стоксовых сдвигов полос излучения по отношению к полосам поглощения нерелаксированных состояний $E_0^{нр}-E_j^{нр}$ (рис. 3.13, *г*). Полосы $A^{нр}$ кислородных ловушек шире (см. рис. 3.21), чем для обычных связанных экситонов [181], и по аналогии с другими примесными системами [291] у них возможны стоксовы сдвиги. Полученные из эксперимента величины сдвигов лежат в пределах от 5 ($A_0^{нр}$) до 24 мэВ ($A_1^{нр}$), однако это может быть следствием самопоглощения.

Полосы нерелаксированных состояний обычно сопутствуют в спектрах катодолюминесценции и отражения соответствующим полосам $A^{р}$-состояний, так что на одних и тех же кислородных центрах наблюдается пара полос, например $A^{нр}_{1,2}$ 330 нм и $A^{р}_{1,2}$ 430 нм в катодолюминесценции 3*C* ZnS·O при 77 K. Соотношение интенсивностей полос $A^{нр}_{j}$ и $A^{р}_{j}$ резко зависит от плотности возбуждения, так как время жизни и время релаксации нерелаксированных и релаксированных состояний различны по величине (см. разд. 3.7).

Если кристалл неоднороден, то может наблюдаться несколько, чаще две пары, полос, например $A^{нр}_{0}-A^{р}_{0}$ и $A^{нр}_{3}-A^{р}_{3}$ (первая в матрице, вторая в скоплениях примеси). С ростом плотности возбуждения в катодолюминесценции для $A^{нр}_{0}-A^{нр}_{3}$-состояний, времена жизни возбуждений на которых близки, наблюдается перераспределение интенсивности в пользу более глубоких уровней. Это, по-видимому, связано с перезахватом возбуждений и бо́льшей эффективностью рекомбинации через уровни центров с бо́льшей энергией связи. При сильном легировании, когда $\delta \to 0$ и полосы $A^{нр}_{1,2}$ отсутствуют в катодолюминесценции, с ростом уровня возбуждения усиливаются компоненты $A^{р}_{1,2}$. В отдельных случаях для неоднородных кристаллов (см. гл. 5) может наблюдаться свободный экситон одновременно со связанным. Свободный экситон в этих случаях соответствует участкам кристалла, из которых кислород ушел в выделения вместе с геттерирующей примесью. Для уточнения структуры спектра связанных на кислороде экситонов в ZnS·O требуются дополнительные исследования при температуре ниже 77 K.

2. **Концентрационная зависимость спектра КЛ ZnS·O.** В рамках модели релаксированных состояний на кислородных центрах находит объяснение резкая концентрационная зависимость спектра катодолюминесценции ZnS·O. На рис. 3.26 такая зависимость представлена для вюрцита.

Поскольку для образования релаксированных состояний необходимо участие фононов, то наиболее благоприятны для этого температуры порядка или больше азотных 60–100 K [257]. Спектры, приведенные на рис. 3.26, получены при 80 K. Высота вертикальных линий над спектром отражает число соответствующих эквивалентных пар в вюрците. Полуширина полос излучения за счет фононных повторений составляет 50–100 мэВ. Увеличение полуширины полос и величины стоксовых сдвигов в ZnS·O по мере перехода от изолированных центров O_S к O_S-O_S-парам со все меньшим расстоянием между атомами кислорода свидетельствует о том, что степень локальной деформации решетки ZnS при этом существенно возрастает. Большие энергии связи и ширина полос катодолюминесценции релаксированных возбуждений на кислородных центрах в ZnS·O по сравнению со спектром GaP·N (см. рис. 3.1), по-видимому, объясняется тем, что в GaP·N наблюдались только нерелаксированные возбуждения на центрах азота. Широкополосные спектры релаксированных состояний на тех же центрах GaP·N еще не идентифицированы. Действительно, в последних сообщениях [181] появляются сведения об обнаружении двух полос на изолированных атомах N в кристаллах GaP с концентрацией азота $\leqslant 5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. Одна из них – $A^{нр}_{0}$ (N на рис. 3.1, *г*); вторая (более длинноволновая) – 542,5 нм (при 77 K в катодолюминесценции имеет полуширину ~ 50 мэВ и большой стоксов сдвиг).

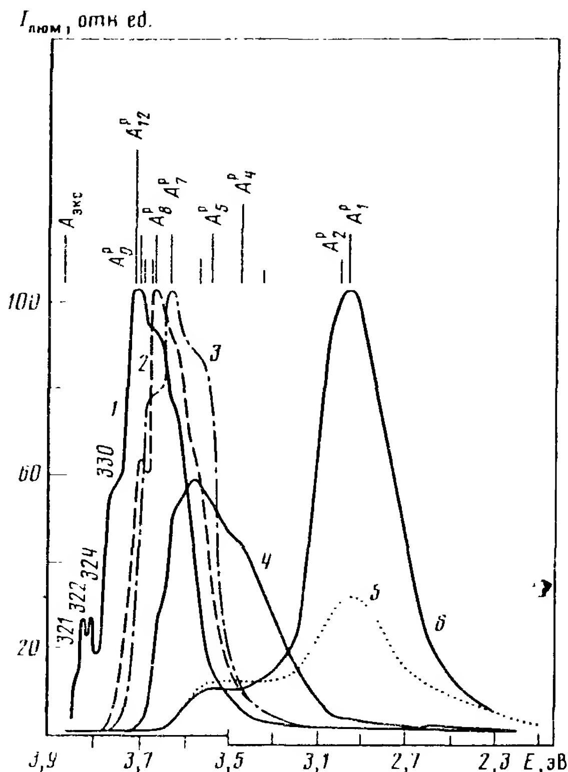


Рис. 3.26. Спектры фотолюминесценции порошков вюрцита при 80 К.

Кривые 1–3 нормированы по максимуму краевого свечения; кривые 4–5 – по максимуму синей полосы спектра 6. Содержание кислорода в образцах: 0,1 (1); 0,2–0,3 (2,3); 0,5 (4); 0,6–0,7 (5) и 1 мол.% (6)

Но очевидно, A_0^p-компонента спектра релаксированных состояний на атомах азота в GaP·N. Следует ожидать аналогий и для других систем с изоэлектронными ловушками возбуждений, если даже для ковалентных решеток соединений A^3B^5 приемлемо объяснение спектров с использованием модели (см. рис. 3.13, *а*), предложенной для щелочно-галоидных кристаллов [257]. Следует ожидать при этом увеличения барьеров для образования релаксированных состояний в ковалентных кристаллах.

3. **Особенности синей люминесценции ZnS·O.** Модель релаксированных возбужденных состояний на изоэлектронной примеси объясняет также некоторые особенности в поведении синей $A_{1,2}^p$-полосы люминесценции в ZnS·O. Эта полоса преимущественно возбуждается при малых плотностях тока пучка, в то время как при больших плотностях возбуждения усиливаются полосы изолированных A_0-центров. Сильное возмущение решетки ближней парой увеличивает эффективность захвата электронного возбуждения $A_{1,2}$-центром по сравнению с изолированными ловушками A_0. Этим объясняется различие спектров фото- и катодолюминес-

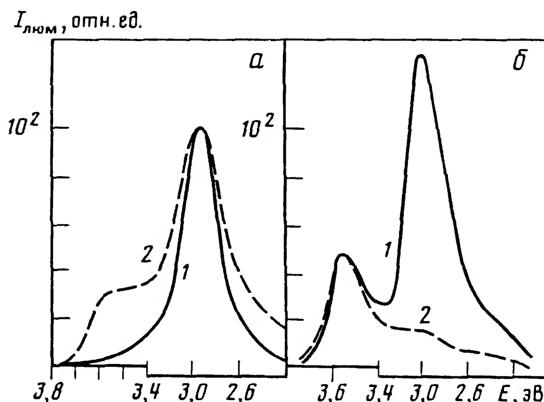


Рис. 3.27. Спектры фотолюминесценции (кривые *1*) и катодолюминесценции (кривые *2*) порошков сфалерита (*а*) и вюрцита (*б*) при 80 К

а – кривые нормированы по максимуму полосы 2,9 эВ, *б* – кривые нормированы по максимуму полосы 3,55 эВ

ценции одних и тех же образцов (рис. 3.27). При фотолюминесценции плотность возбуждения меньше, и поэтому синяя полоса $A_{1,2}$-центров проявляется как основная (кривые *1*), хотя концентрация этих центров в образце может быть сравнительно мала, а в катодолюминесценции эта полоса ослаблена по сравнению с полосами A^p дальних пар (кривые *2*). При одинаковых количествах кислорода относительная интенсивность синей полосы больше для сфалерита (см. рис. 3.27, *а*), поскольку в кубической структуре больше локальные искажения, вносимые центрами кислорода.

4. **Аналогия свойств изоэлектронных центров в A^2B^6.** Рассмотренные результаты свидетельствуют об общности природы изоэлектронных центров в ряде соединений A^3B^5, A^2B^6, A^1B^7. Используя обнаруженные на ZnS · O закономерности, охарактеризуем для соединений A^2B^6 с изоэлектронными примесями вероятность наблюдения в них полос релаксированных и нерелаксированных состояний. В частности, по данным [170, 171] отмечалось сравнительно малое содержание кислорода в CdS (< 0,1 мол.%). Однако кристаллохимические особенности гексагональных кристаллов CdS и ZnO не дают оснований считать, что растворимость ZnO в CdS должна быть существенно меньше, чем в ZnS. Характер изменения спектра CdS при различных режимах обработки (рис. 3.28, *а*, кривые *1–4*) аналогичен концентрационной зависимости спектра ZnS · O. По данным рис. 3.28, *а*, коротковолновая серия полос краевого свечения "чистого" CdS может быть сопоставлена полосам A_0^p (кривая *1*), а крайние длинноволновые полосы спектра "самоактивированного" CdS – полосе A_3^p (кривая *4*). Анализ спектров рис. 3.28, *а* может быть свидетельством того, что растворимость кислорода в CdS сравнима с ZnS, а с переходом к CdSe и CdTe картина должна быть сравнима с халькогенидами цинка.

Среди халькогенидов цинка достаточно хорошо изучена система ZnTe · O (и ZnS · O). Так, для системы ZnTe · O полоса A_0^p-состояний 1,986 эВ,(см.

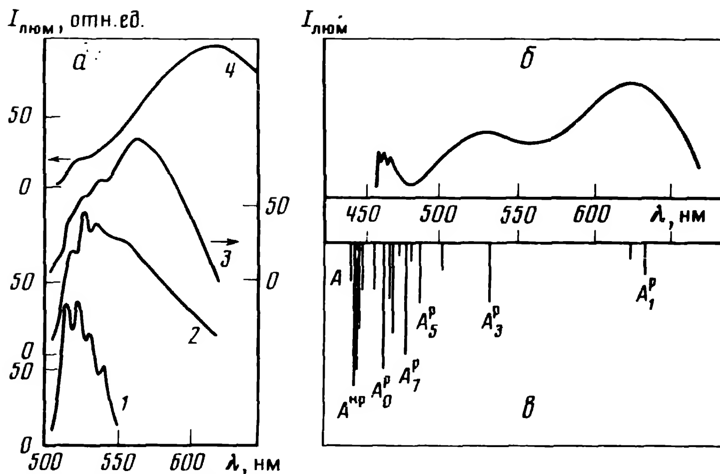


Рис. 3.28. Спектры фотолюминесценции CdS [323] при 80 K (*а*) и катодолюминесценции ZnSe [324] при 10 K (*б*), а также штрихдиаграмма спектра $A^р$- и $A^{нр}$-состояний на кислородных центрах в ZnSe (*в*)

рис. 3.2) является классическим примером свечения на изоэлектронных примесях. В ряде работ, например [325], отмечается, что этой полосе сопутствует очень интенсивная полоса связанных экситонов 2,373 эВ при 4 K, которая, по нашему мнению, является $A_0^{нр}$-полосой на тех же центрах. Можно сделать определенные выводы и для неизученной в настоящее время системы ZnSe · O. При переходе от ZnS к ZnTe различие свойств анионных пар O–S, O–Se, O–Te должно приводить к уменьшению растворимости кислорода. Это определяется увеличением разницы в ионных радиусах: 0,05 (O–S); 0,053 (O–Se); 0,070 нм (O–Te), а также разницы электроотрицательностей элементов: 1,0 (O–S); 1,1 (O–Se) и 1,4 эВ (O–Te) (см. табл. 3.1). Растворимость кислорода в ZnTe, действительно, существенно меньше, чем в ZnS, и составляет при температуре кристаллизации из расплава 10^{-3} мол.% [163]. Для ZnSe растворимость кислорода имеет промежуточную величину и, по данным [326], примерно в 1,7 раза меньше при 1770 K, чем у сульфида цинка. На основании изучения спектров ZnS · O (данная работа) и ZnTe · O [299, 306] можно заключить, что кислород должен давать центры захвата возбуждений и в ZnSe · O. Поскольку растворимость кислорода в ZnSe близка к растворимости в системе ZnS · O, то в спектрах селенида цинка при введении кислорода должны наблюдаться те же группы полос: от изолированных O_{Se}-центров и дальних O_{Se}–O_{Se}-пар до ближних O_{Se}–O_{Se}-пар. Пример спектра ZnSe приведен на рис. 3.28, *б*. Диаграмма на рис. 3.28, *в* характеризует ожидаемый по аналогии с ZnS · O спектр кислорода в селениде цинка.

Рассматривая другие системы анионного замещения на основе соединений A^2B^6, в которых возможно образование центров захвата возбуждений, можно выделить систему ZnO · S, в которой должен наблюдаться спектр изолированных S_O- и S_O–S_O-пар. Анализ этой системы

дан в разд. 4.5. Система CdS · Te исследована [162] и повторяет почти все закономерности ZnS · O, в то время как системы ZnS · Te, CdSe · Te и CdTe · S(Se) следует считать недостаточно изученными, несмотря на целый ряд работ [162, 304, 307, 308, 309]. В частности, в системе ZnS · Te коротковолновая группа полос в краевой области вообще исключается [304] из спектра Te в ZnS, хотя полосы, соответствующие A_0^p-состояниям, по аналогии с системой ZnS · O следует искать именно в этой области. По-видимому, изолированным центрам Te_S в ZnS соответствует полоса333,7 нм [304] A_0^p, но не полоса 380 нм, которую по тем же соображениям следует относить к релаксированным состояниям на $A_{1,2}$– A_3-парах. Узкополосный спектр связанного на Te экситона должен быть расположен еще в более коротковолновой области, нежели полоса A_0^p. В целом спектры связанных экситонных состояний $A^{нр}$ на изоэлектронных центрах не исследовались для соединений A^2B^6.

Глава 4

СОБСТВЕННЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ИХ АССОЦИАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСИДА В СПЕКТРАХ ИЗЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА

В неактивированном сульфиде цинка точечные дефекты должны определять все процессы излучательной рекомбинации и поглощения, за исключением собственно экситонных спектров. Изменение типа собственных точечных дефектов может повлиять на образование оптически активных центров как в самоактивированном, так и в легированном посторонними примесями ZnS. В частности, отклонение от стехиометрии предопределяет растворимость кислорода в ZnS при данной температуре (см. разд. 1.4) и может влиять на тип дефектов, которые кислород образует в этом соединении.



4.1. ВЛИЯНИЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НА СПЕКТРЫ ВИДИМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Одним из методов создания в ZnS повышенной концентрации собственных точечных дефектов является термообработка в парах компонентов. Согласно диаграммам рис. 1.9, сульфид цинка существенно различен по набору собственных точечных дефектов, если он получен при больших давлениях паров серы $(V'_{Zn}, Zn_i^{\cdot\cdot})$, вблизи точки $P_{дис}$ $(V''_{Zn}, Zn_i^{\cdot\cdot}, V'_{Zn})$ или при избытке цинка $(Zn_i^x, V_S^x, V''_{Zn}, Zn_i^{\cdot\cdot})$. В связи с этим равновесный отжиг проводился при давлениях паров P_{Zn} = 0,2–8 атм или P_{S_2} = 0,2–14 атм, а также при давлениях насыщенных паров ZnS. Для замораживания высокотемпературного равновесия использовалась резкая закалка образцов в воде. В качестве исходных для термообработки использовались порошки 3*C*ZnS и 2*H*ZnS, а также сколы монокристаллов, выращенных из расплава. Как показали предварительные исследования, наиболее чувствительными к условиям термообработки оказались мелкодисперсные

порошки с развитой поверхностью, которые мы назвали порошками II типа. Результаты электронно-микроскопических исследований, характеризующих различные типы порошков, приведены на рис. 4.1, а для монокристаллов – на рис. 5.1.

По этим данным исходные порошки II типа представляют собой неограненные зерна < 1 мкм, сросшиеся в кристаллиты с произвольной пространственной ориентацией (рис. 4.1, *а*). Термообработка порошков в парах серы и цинка при 400–950 °С слабо влияет на их перекристаллизацию. Судя по снимкам рис. 4.1, *б, в*, при закалке таких препаратов после отжига возможно образование на поверхности тонкого слоя (≤ 0,1 мкм), по составу отличающегося от объема. Поверхностная пленка ярко люминесцирует у препаратов ZnS · S и имеет пониженную светимость у порошков ZnS · Zn. Отжиг при 1100–1200 °С приводит к перекристаллизации зерен, которая протекает в парах серы более эффективно и сопровождается увеличением размера зерна и появлением огранки (рис. 4.1, *д*). В парах цинка (рис. 4.1, *г*) после такой обработки зерна неоднородны по размерам. В отличие от препаратов II типа исходные порошки I типа характеризуются крупным зерном 5–10 мкм с четко выраженной огранкой, но слоистой неоднородностью в объеме зерна, особенно после термообработки в парах серы (рис. 4.1, *е*). В этом отношении они подобны монокристаллам ZnS (см. далее рис. 5.1). Основная масса зерен порошков I типа после термообработки в парах цинка однородна в объеме, так же как и порошки II типа.

Образование точечных дефектов в ZnS при высокотемпературной обработке в парах компонентов может давать полосы люминесценции в голубой ~470 нм и инфракрасной областях спектра (см. рис. 1.5). Присутствие кислорода во всех исходных препаратах должно усложнять картину изменения спектров при термообработке, в частности при высоких уровнях возбуждения электронным пучком. Поэтому мы воспользуемся результатами исследования спектров фотолюминесценции. На рис. 4.2 приведены спектры фотолюминесценции препаратов 2*H*ZnS II и 3*C*ZnS II, термообработанных в парах серы и цинка с закалкой. Для образцов с избытком цинка в видимой области спектра преобладают полосы кислородных центров $A^{p}_{1,2}$. Самоактиваторная голубая полоса 466 нм сравнительно слабая в этих условиях, в силу чего, а также вследствие достаточной изученности этого вида свечения (см. разд. 1.3) мы ее здесь не рассматриваем. Для препаратов с избытком серы характерно возникновение зеленого свечения, которое развивается в ZnS при прогреве в парах серы и по данным работ [174, 180, 284]. Согласно [107, 327], оно существенно усиливается при активированном ультрафиолетовым облучением отжиге ZnS в парах атомарной серы. В последнем случае зеленая полоса связывается авторами работы [327] с $V_S^{\cdot\cdot}$. Согласно работе [121], зеленое свечение обязано V'_{Zn}, а по данным [174, 180] – межузельному кислороду.

Отметим основные особенности полосы зеленого самоактивированного свечения сульфида цинка. Максимум ее лежит при 505 нм для 2*H*ZnS · S и при 515 нм для 3*C*ZnS · S при 80 К. При комнатной температуре полоса преобладает в спектре и сдвинута в длинноволновую сторону примерно на 10 нм (рис. 4.3, *а*), что соответствует температурному изменению

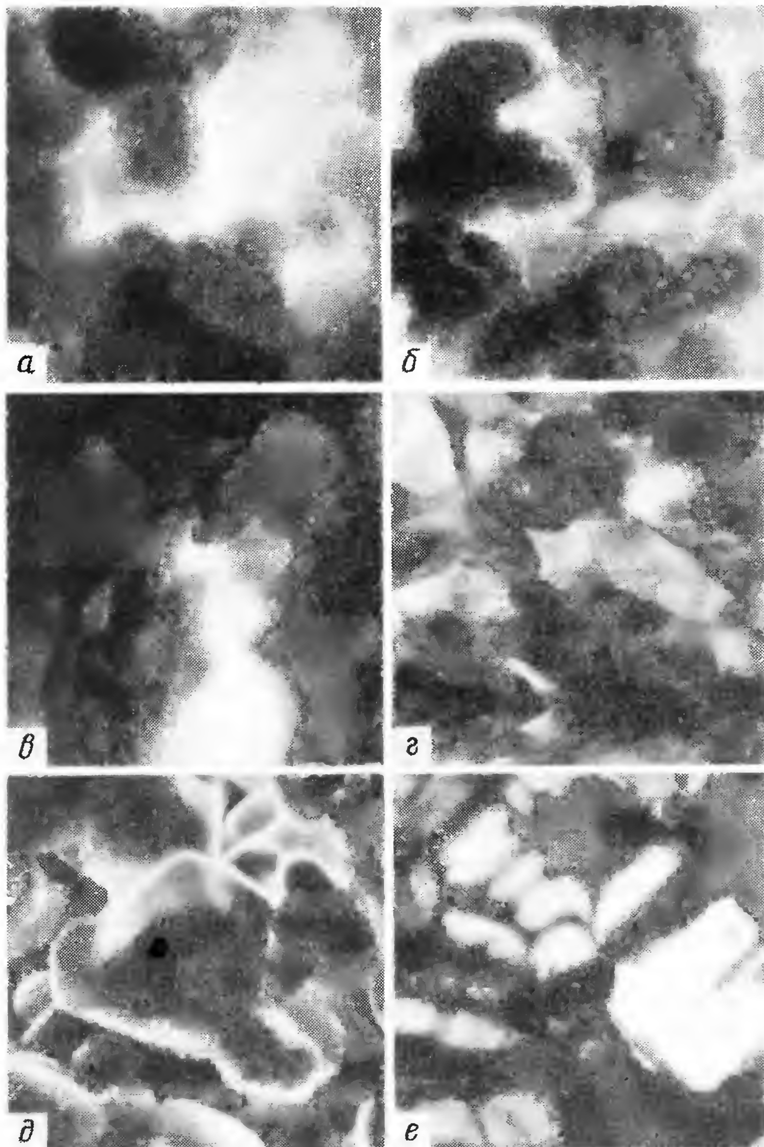


Рис. 4.1. Микрофотографии в свете катодолюминесценции исходного порошка II типа (*а*), термообработанного при 600° С в парах серы при давлении 2 атм (*б*), при 950° С в парах цинка при давлении 2 атм (*в*), при 1100° С в парах цинка при давлении 4 атм (*г*), при 1100° С в парах серы при давлении 1 атм (*д*), а также порошка I типа, термообработанного при 1100° С в парах серы при давлении 6 атм (*е*); увеличения – 12 000 (*а, б, в*); 5 000 (*г, д, е*)

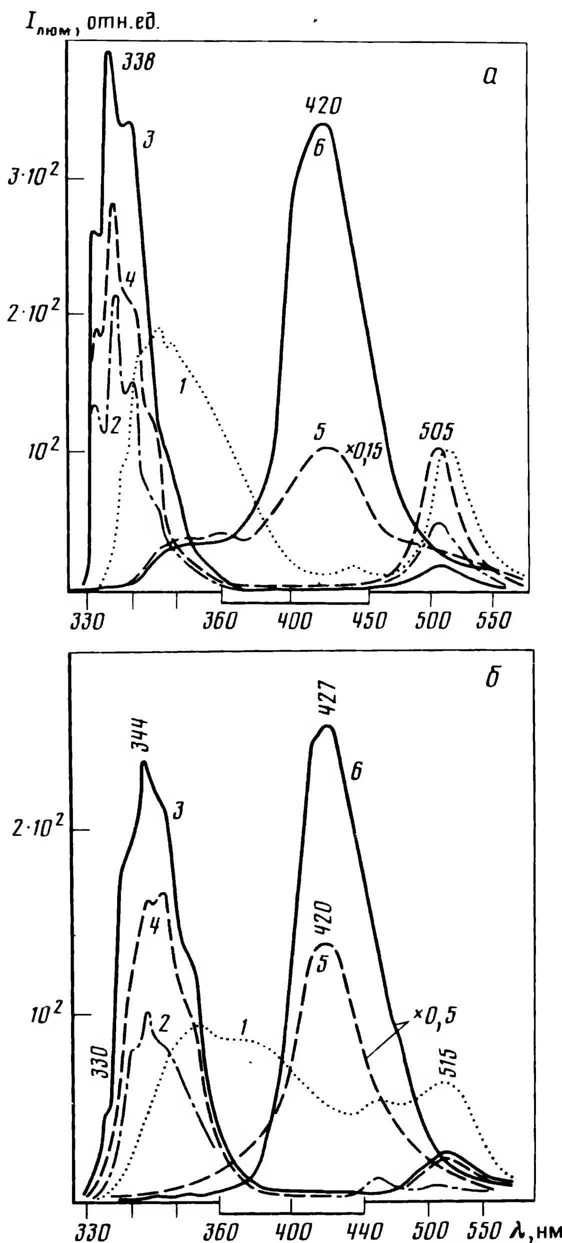


Рис. 4.2. Спектры фотолюминесценции при 80 К порошков 2*H*ZnS II (*а*), термообработанных при 1100° С в парах серы при давлении 0,2; 2; 6 и 10 атм (кривые *1, 2, 3, 4* соответственно) и в парах цинка при давлении 0,2 и 1 атм (кривые *5,6*), и порошков 3C ZnS II - (*б*), термообработанных при 1000° С в парах серы при давлении 0,2; 1; 6; 10 атм (кривые *1, 2, 3, 4* соответственно) и в парах цинка при давлении 0,2; 2 атм (кривые *5,6*)

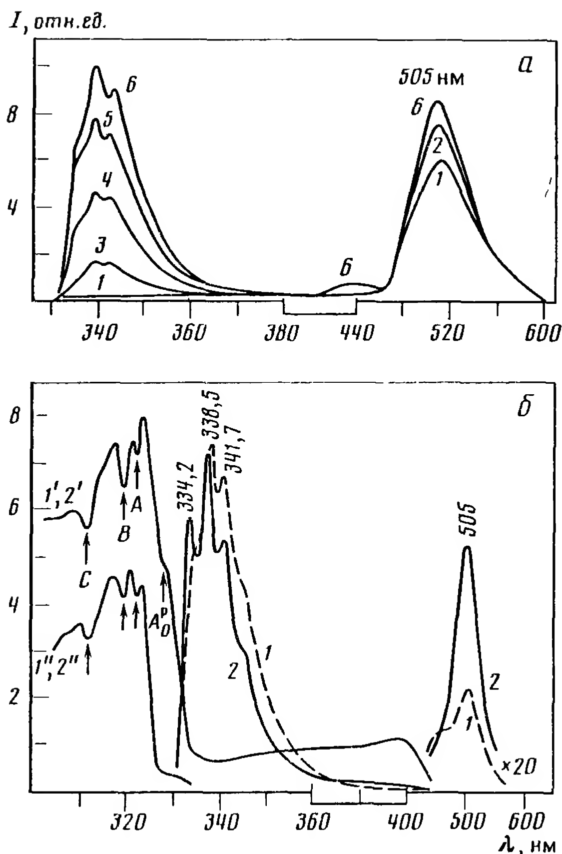


Рис. 4.3. Спектры фотолюминесценции порошков ZnS II, термообработанных в парах серы при 1100° С

а – спектры сняты при температурах 300 (1), 230 (2), 110 (3), 102 (4), 95 (5) и 77 К (6); б – спектры при 77 К для порошка, полученного с закалкой (1), без закалки (2), а также спектры возбуждения зеленого (1', 2') и краевого (1'', 2'') свечения, совпадающие для порошков с разными условиями охлаждения

ширины запрещенной зоны ZnS. Характер затухания ее сложный. Длительность послесвечения зеленой люминесценции измеряется секундами. Последнее не характерно для зеленой полосы оксида цинка.

Спектры возбуждения зеленой полосы 505 нм 2*H*ZnS · S II представлены на рис. 4.3, *б*. Как видно из рисунка, основной максимум соответствует возбуждению через зону 2*H*ZnS. На коротковолновом спаде этой полосы наблюдаются минимумы при длинах волн, соответствующих экситонным *A*-, *B*-, *C*-полосам (стрелки). С длинноволновой стороны промеряется полоса кислородных A_0^p-центров. Кроме того, наблюдается максимум возбуждения в области 380–410 нм. Спектры возбуждения характеризуют рассматриваемое зеленое свечение как соответствующее центрам в решетке не оксида, а сульфида цинка. Аналогичные спектры возбуждения имеют и образцы 3*C*ZnS · S.

Проанализируем препаративные условия возникновения зеленой полосы в ZnS. На рис. 4.3, *б* показана зависимость интенсивности зеленой полосы от условий охлаждения: с закалкой и без закалки. Такое сравнение было проведено для партии образцов, полученных при одинаковых температурах в диапазоне 900–1200 °С и P_{S_2} = 2 атм. Как оказалось, зеленая полоса фотолюминесценции более интенсивна в образцах, полученных без закалки (кривая *2*). Усилению зеленой полосы сопутствовало уменьшение количества растворенного кислорода в узлах решетки ZnS. Последнее можно было проследить по коротковолновому сдвигу спектра, соответствующего релаксированным состояниям на дальних парах O_S–O_S или уменьшению интенсивности длинноволновых компонент этого спектра, а также по данным рентгеноструктурного анализа. Зеленая полоса может быть почти полностью погашена при прогреве образцов в парах цинка (с закалкой), когда кислород переходит в узлы решетки ZnS. На рис. 4.4, *а* представлены такие данные для порошков 2*H*ZnS II, обработанных при 1100 °С. К подобным выводам приводят и результаты ионной имплантации кислорода в монокристаллы ZnS. Если ионное легирование кислородом проведено при 25 °С дозой 10^{16} $см^{-3}$ и при энергии 40 кэВ, то излучение ионно-легированного слоя представлено очень широкой полосой в сине-зеленой области спектра (рис. 4.4, *б*, кривая *1*). Отжиг кристаллов (при 400 °С) приводит к общему изменению спектра: синяя полоса 430 нм загасает, усиливается зеленое свечение 515 нм, появляется спектр дальних пар O_S–O_S в области ~ 350 нм (кривая *2*). После отжига, судя по спектрам релаксированных состояний, содержание кислорода в узлах решетки ZnS уменьшается, но выделения оксида, по данным исследования в РЭМ, мы не обнаружили [328]. В отраженных электронах РЭМ можно было проследить за изменением концентрации кислорода в микрообъемах слоя (см. разд. 5.2). Возникающая зеленая полоса по этим данным сопутствовала диффузии кислорода к поверхности.

Аналогичные результаты были получены и при низкотемпературном старении пересыщенных кислородом монокристаллов ZnS · O (рис. 4.4, *в*, кривые *1* и *1'*). Однако если при распаде твердого раствора в процессе старения избыток кислорода выделялся в виде сформировавшегося и достаточно совершенного по структуре оксида, дающего экситонный спектр ZnO (рис. 4.4, *в*, кривая *2*), то интенсивность зеленого излучения резко падала.

Исследования в растровом электронном микроскопе (см. рис. 4.1, *б, д*) показывают, что при термообработке порошков ZnS в парах серы, когда развивается зеленое свечение, мы не наблюдаем крупных выделений оксида (см. разд. 5.2), но можем иметь дело с начальной стадией образования ZnO. Начальная стадия образования оксида (объединение кислорода с цинком) в ZnS предполагает перемещение кислорода в межузлие ($O_i^{\times}$), смещение к нему цинка ($Zn_i^{\cdot\cdot}$) и образование V_{Zn}'', а необходимый кислороду для окисления электрон ($O_i^{\times} + Zn_i^{\cdot\cdot} + 2e' \rightarrow ZnO$) в беспримесном ZnS с наибольшей вероятностью может быть захвачен у образовавшейся V_{Zn}''. Обращаясь к диаграмме равновесия собственных точечных дефектов (см. рис. 1.9), мы видим, что весь необходимый для этого процесса набор дефектов реализуется в ZnS с избытком серы. Это предопределяет возникновение в сульфиде цинка с избытком серы комплексов $O_i \cdot V_{Zn}'' \cdot Zn_i^{\cdot\cdot}$,

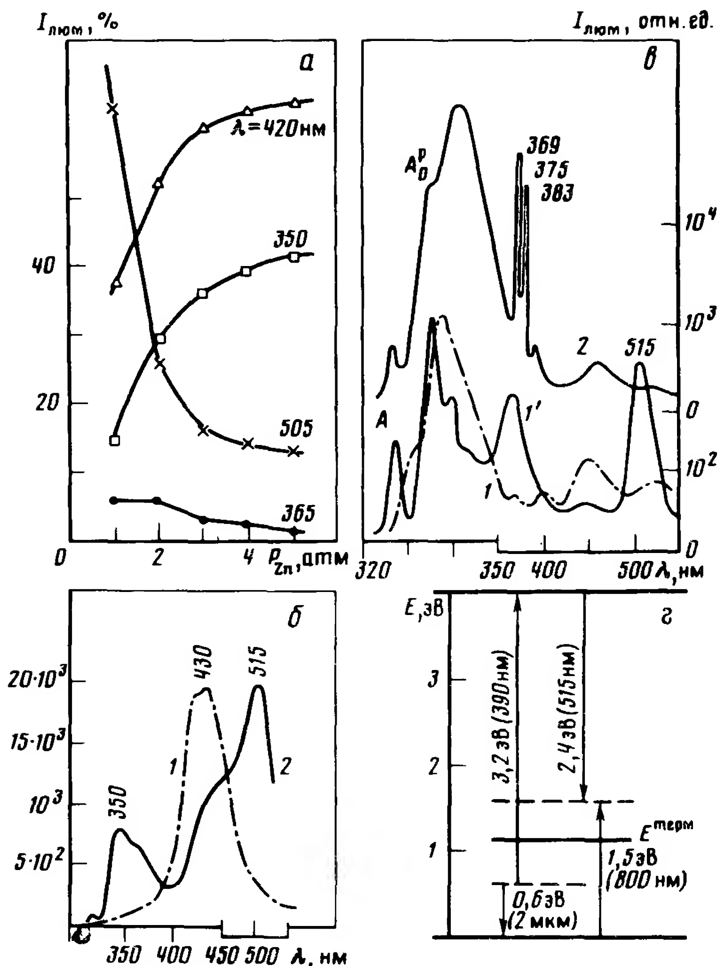


Рис. 4.4. Спектральные характеристики зеленой люминесценции при 80 К сульфида цинка

а — зависимость интенсивности зеленой фотолюминесценции (полосы 505 нм) и кислородных полос $A^{p}_{1,2}$ (420 нм), A^{p}_{j} (350 нм) и A^{p}_{3} (365 нм) от давления паров цинка; *б* — спектры катодолюминесценции монокристалла сфалерита, ионно-легированного кислородом при 25° С дозой 10^{16} см$^{-2}$, до (*1*) и после отжига 400° С (*2*); *в* — спектры катодолюминесценции монокристаллов *3C*ZnS, термообработанных при 1150° С в парах серы (*2*) и цинка, до (*1*) и после (*1'*) старения; *г* — модель центра зеленого свечения

которые могут принимать участие в процессах рекомбинации. Вопрос, чем лимитируется интенсивность зеленой полосы — концентрацией O_i или V_{Zn}, образующихся при высокотемпературной обработке в парах серы, мы попытались выяснить, исследуя зависимость интенсивности этого свечения от давления паров серы при прочих постоянных условиях термообработки. Исследования показали, что с увеличением давления паров серы от 0,2 до 10 атм интенсивность зеленой полосы порошковых препа-

ратов ZnS · S II типа постоянна, а при $P_{S_2} > 10$ атм даже падает. При давлениях $P_{S_2} > 10$ атм скачком уменьшается концентрация V''_{Zn} (см. рис. 1.9); это согласуется с предположением, что за свечение ответственны кислородные комплексы, включающие V''_{Zn}.

Несмотря на то что отжиг в сере предполагает уменьшение количества кислорода в ZnS, комплексы $V_{Zn}O_i$ удерживают кислород в решетке. Это определяется стерическими факторами: в ZnS с $[V_{Zn}] > [Zn_i]$ (см. рис. 1.9) межузельный кислород снимает деформации, вносимые V_{Zn}. При этом атомный радиус кислорода ($r_{O^x} = 0{,}066$ нм) соизмерим с размером находящегося в тетраэдрических пустотах иона цинка ($r_{Zn_i^{\cdot\cdot}} = 0{,}078$ нм), в то время как размер межузельной серы ($r_{S^x} = 0{,}104$ нм) намного больше (см. разд. 1.3). Выведению кислорода из ZnS с избытком серы препятствует также малая концентрация вакансий серы (см. рис. 1.9). В результате этого диффузия кислорода должна осуществляться по межузлиям. Коэффициент диффузии O_i^x в ZnS с избытком серы, оцененный по данным [284, 329], составил $(1-5) \cdot 10^{-10}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$ при 950 °С. Действительно, в работе [3] показано, что диффузия халькогенов в кристаллах A^2B^6 с избытком халькогена осуществляется по межузлиям. И только в образцах, полученных при предельных давлениях паров металла, осуществляется быстрая диффузия по вакансионному механизму. При этом коэффициент самодиффузии халькогенов увеличивается на 3 порядка.

Для препаратов с интенсивной зеленой люминесценцией мы исследовали влияние изменения их кристаллической структуры на зеленое свечение. Как известно [330], при образовании твердых растворов внедрения объем элементарной ячейки увеличивается. При этом если решетка кубическая, то возрастает параметр *a*. Для гексагональной структуры один параметр может увеличиваться, а другой уменьшаться, но объем элементарной ячейки возрастает и в этом случае. Для ZnS проследить образование O_i в структуре сфалерита затруднительно, так как легирование кислородом приводит к существенному увеличению параметра *a* из-за образования дефектов упаковки. В структуре вюрцита при термообработке в парах серы мы наблюдали возрастание *c* и уменьшение *a*. При этом количество кислорода, растворенного в узлах решетки, судя по изменению спектра A^P-состояний, уменьшалось. Например, термообработка порошков ZnS II типа при $P_{S_2} = 0{,}2$; 1 атм давала изменение параметров от 0,62421 и 0,38192 соответственно до 0,62524 и 0,38171 нм с погрешностью $\pm(2-4) \cdot 10^{-5}$ нм. Объем элементарной ячейки увеличивается от 0,23654 до 0,23667 нм^3, несмотря на возможное влияние образующихся вакансий цинка. Аналогичные результаты были получены и в работе [174]. Они приведены на рис. 1.13. Согласно этим данным, при предельном введении кислорода в ZnS аномально увеличивается объем элементарной ячейки, свидетельствуя о возникновении дефектов внедрения (O_i).

Таким образом, все экспериментальные факты согласуются с выводами [80, 81, 174, 274–284, 331, 332], что межузельный кислород ответствен за зеленую люминесценцию ZnS. Это позволяет объяснить и конкуренцию между зеленым (O_i) и синим (O_S–O_S) кислородным свечением сульфида цинка.

Для выяснения положения уровня, обусловленного кислородным центром зеленого свечения, воспользуемся результатами исследований [327].

По данным этой работы, в ZnS после обработки в парах атомарной серы возникает два типа акцепторных центров с глубиной уровней $E^{терм}$, равной 0,58 и 1,05 эВ. Первый из этих центров идентифицирован как V'_{Zn}, что полностью согласуется с нашими выводами. Второй предположительно был отнесен к $\ddot{V}_S$, хотя именно этот центр определял, по данным работы [327], возникновение зеленой полосы. Как мы уже отмечали (см. рис. 1.5), полосы люминесценции, обязанные вакансиям серы, соответствуют инфракрасной области [84, 96, 87–90]. В частности, возникновение F^+-центра в ZnS сопровождается появлением единственной полосы люминесценции 850 нм [85, 90]. Мы полагаем в связи с этим, что уровень $E_{терм} = 1{,}05$ эВ обусловлен комплексами – центрами зеленого кислородного свечения ZnS, включающими межузельный кислород и вакансию цинка. Приведенная на рис. 4.4, *г* энергетическая модель такого центра соответствует экспериментально наблюдаемым полосам излучения и возбуждения. Величина энергии релаксации решетки ZnS при перезарядке центра согласуется с принятыми для других собственных точечных дефектов (см. разд. 1.3). В частности, для зеленого центра она несколько больше (~0,45 эВ, см. рис. 4.4, *г*), чем у сопутствующего ему в ZnS · S дефекта V'_{Zn} (~0,3 эВ, см. рис. 1.5), что коррелирует с глубиной уровней этих дефектов 1,05 и 0,6 эВ.

4.2. КРАЕВОЕ СВЕЧЕНИЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА

В связи с присутствием в ZnS кислородных ловушек возбуждения по-новому ставится вопрос о том "краевом свечении" сульфида цинка, которое было обнаружено у чистых образцов и связывается с собственными точечными дефектами решетки [333–345]. Поскольку в этой же спектральной области нами идентифицирован спектр релаксированных состояний, включающий набор полос с эквидистантной *LO*-структурой (см. гл. 3), то возникает необходимость выяснения, в каком соотношении между собой находятся эти два вида свечения. В отличие от полос спектра кислородных центров будем называть свечение, исследованное в работах [333–345], донорно-акцепторным (ДА) краевым свечением, поскольку считается, что оно обусловлено донорно-акцепторными парами. Охарактеризуем основные особенности его – общие для ряда соединений A^2B^6, в частности ZnS, CdS, ZnSe, ZnO [9–12]. Центр краевого ДА-свечения у всех кристаллов A^2B^6 включает мелкий донор с глубиной уровня порядка сотых долей электрон-вольта и акцептор с глубиной уровня 0,1–0,2 эВ. В спектре краевого ДА-свечения обнаружены две серии эквидистантных полос: коротковолновая и длинноволновая – с шагом, равным продольному оптическому фонону. Длинноволновая серия наблюдается при гелиевых температурах, в то время как коротковолновая возникает и усиливается при температурах > 50 К. Для интерпретации двух серий краевого ДА-свечения была предложена модель, согласно которой коротковолновая серия определяется рекомбинацией свободных электронов с дырками, связанными на акцепторе, а длинноволновая объясняется рекомбинацией электрона, связанного на мелком доноре, с дыркой на таком же акцепторе. По существу, только длинноволновая низкотемпературная серия обязана ДА-рекомбинации.

Согласно теории [118, 340], краевое свечение A^2B^6 является пределом спектра ДА-пар и обусловлено наложением линий дальних пар [346]. С коротковолновой стороны от широких полос спектра краевого свечения при гелиевых температурах обнаружен набор узких линий, обусловленный ДА-парами с меньшими расстояниями между донором и акцептором. Как показано в [346], вклад этих пар в свечение A^2B^6 несуществен, а расшифровка спектра затруднена. Это объясняется нестабильностью ближних пар в прямозонных полупроводниках, перекрытием их очень интенсивным в этих соединениях спектром связанных экситонов, а также чрезвычайно сильным взаимодействием с фононами всех центров в A^2B^6, в связи с чем бесфононные линии почти неразличимы. В гексагональных кристаллах спектры пар и их интерпретация усложняются анизотропией диэлектрической проницаемости.

Для сульфида цинка краевое свечение ДА-пар исследовано в работе [333]. На гексагональных кристаллах ZnS была обнаружена серия полос с головной линией 337,0 нм при 4,2 К, имеющая послесвечение длительностью до 10^{-2}–10^{-1} с, причем спектр послесвечения смещался при затухании в длинноволновую сторону. Это может быть свидетельством того, что длинноволновым участкам полосы краевого излучения соответствуют центры с большим временем жизни. При увеличении интенсивности возбуждения было обнаружено коротковолновое смещение полос. Таким образом, исследованные особенности краевого ДА-свечения ZnS оказались такими же, как и для донорно-акцепторной рекомбинации, изученной детально на соединениях A^3B^5, в частности GaP [337].

На рис. 4.5 приведены спектры краевого свечения порошков ZnS (по данным наших исследований) с различным содержанием растворенного кислорода. Для препарата ZnS · S I типа с минимальным содержанием растворенного кислорода при 4 К отчетливо выступает серия полос с головной линией 337,0 нм (рис. 4.5, *а*). Эта серия преобладает при низкой температуре, и ее фононные повторения определяют структуру длинноволнового края полосы. Серию трудно сопоставить каким-либо исключительно преобладающим дальним O_S–O_S-парам, так как, согласно табл. 3.4, в гексагональной решетке в этих условиях должны были бы преобладать более коротковолновые группы полос O_S–O_S-центров. С повышением температуры до азотной мы и наблюдаем такой более сложный спектр, компоненты которого не укладываются в одну серию с головной линией, соответствующей 333,4 нм, по данным [119, 120]. Согласно рис. 4.5, *а*, появляются коротковолновые полосы 328 и 330 нм, которые можно интерпретировать как A_0^p и A_{15}^p–A_{13}^p, а максимумы 335 и 339 нм соответствуют по спектральному положению наиболее интенсивным группам A_{12}^p и $A_{7,8}^p$ полос спектра кислородных ловушек в $2H$ZnS (см. табл. 3.4). Еще более длинноволновые максимумы являются уже суперпозицией фононных повторов этих полос.

По-видимому, при низких температурах (4 К) в случае малых концентраций растворенного кислорода в краевых спектрах ZnS наблюдается один тип свечения – свечение ДА-пар, включающих дефекты с очень мелкими уровнями, в то время как при 77 К для тех же образцов проявляются полосы A^p кислородных центров. Преобладание свечения ДА-пар над кислородными A^p-полосами при 4 К объясняется температурной за-

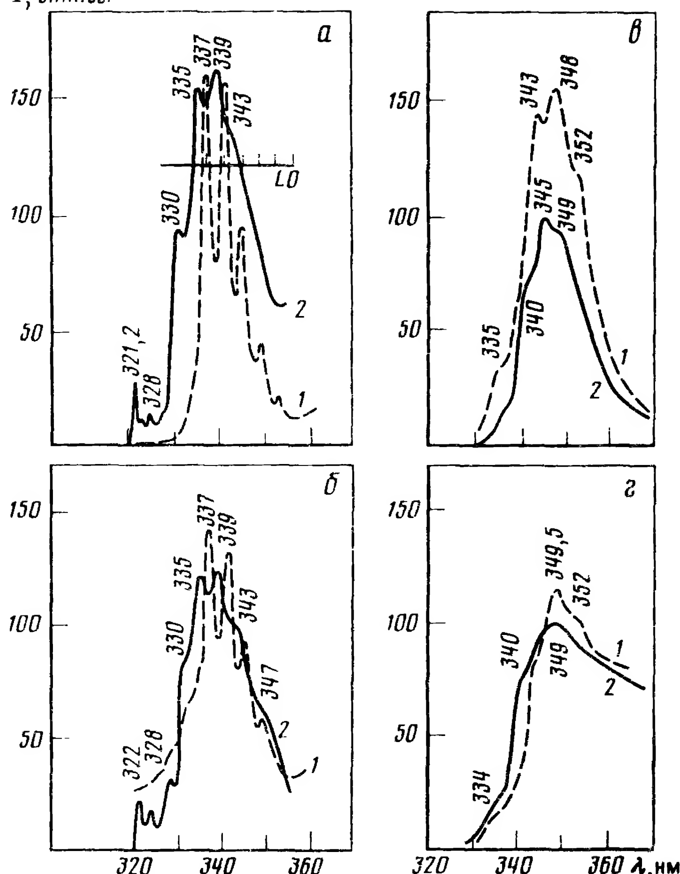


Рис. 4.5. Спектры фотолюминесценции при 4 и 77 К (кривые *1* и *2* соответственно) порошков ZnS, термообработанных в парах компонентов и содержащих 0,1 (*а*); 0,3 (*б*); 0,4 (*в*); 0,6 (*г*) мол.% кислорода

а – 2*H*ZnS I, 1100° С, P_{S_2} = 0,5 атм; *б* – 2*H*ZnS II, 1100° С, P_{S_2} = 2 атм; *в* – 3*C* ZnS II, 800° С, P_{S_2} = 2 атм; *г* – 2*H* ZnS II, 1200° С, P_{Zn} = 0,2 атм

висимостью релаксированных состояний. По данным [257], релаксации способствуют фононы, поэтому максимальной интенсивности люминесценции $A^{р}$ соответствуют температуры 70–100 К. При низких температурах количество релаксированных состояний заметно уменьшается, поэтому излучательная рекомбинация идет через другие каналы, в частности донорно-акцепторные пары, $A^{нр}$ и др. [257]. С увеличением содержания кислорода в порошках 2*H*ZnS · S II типа (см. рис. 4.5, *б*) полосы кислородных ловушек возбуждения $A^{р}$ проявляются и при гелиевых температурах наряду с весьма интенсивной длинноволновой серией краевого ДА-свечения. Аналогичное положение имеет место и для кубических кристаллов (см. рис. 4.5, *в*), у которых головная линия длинноволновой серии соответствует 344,0 нм, а коротковолновой – 340,5 нм

[108, 119]. Содержание кислорода в исследуемом порошке $3CZnS \cdot S$ II типа несколько больше, чем в гексагональном (см. рис. 4.5, *б*), поэтому больше и вклад спектра кислородных центров. И наконец, для порошка $2HZnS \cdot Zn$ II типа (см. рис. 4.5, *г*) увеличение количества растворенного кислорода приводит к тому, что и при 4 К мы не наблюдаем спектра ДА-пар, а преобладают во всем диапазоне температур 4–77 К полосы A^p на кислородных дальних парах O_S-O_S.

Таким образом, для сульфида цинка спектр излучения в краевой области сложный в отличие от CdS. Это объясняется тем, что концентрация кислородных центров анионного замещения в исследованных кристаллах CdS была существенно меньше. Согласно [170, 171, 347, 348], можно сделать вывод, что обычно содержание растворенного CdO в CdS не превышает 0,1 мол.%. Для $ZnS \cdot O$ при таких концентрациях растворенного кислорода в спектрах излучения наблюдается только A_0^p-серия полос, обусловленная изолированными $O_S^\bullet$-центрами, а дополнительное поглощение в области края фундаментального поглощения еще слабое.

Присутствие кислорода в ZnS объясняет весьма противоречивые зависимости интенсивности краевого свечения от условий прокалки различных препаратов в парах компонентов. Так, на рис. 4.6, *а* приведены спектры катодолюминесценции монокристаллов сфалерита, прокаленных в парах серы (кривые *1–4*) и цинка (кривые *1'–4'*) при 1150 °С [269, 270]. Все кривые нормированы по максимуму краевой люминесценции, а истинная зависимость интенсивности свечения этих образцов от давления паров компонентов дана на рис. 4.6, *б*. Как видно, краевое свечение монокристаллов представлено группой почти неразрешающихся полос. При этом у исходного образца (см. рис. 4.6, *а*, кривая *5*) проявляется A_0^p-полоса 335,5 нм и группа полос с максимумом 342–344 нм. При прокалке в парах серы усиливается группа полос с максимумом 340 нм, спектрально совпадающая с краевым ДА-свечением сфалерита, но не с наиболее коротковолновыми полосами кислородного спектра (см. табл. 3.4). Эта группа полос с увеличением давления паров серы растет по интенсивности, а присутствовавшая в исходных кристаллах A_0^p-полоса почти исчезает. Интенсивность экситонного свечения при этом падает, свидетельствуя о росте дефектности решетки. Судя по изменению параметра решетки (см. рис. 4.6, *б*, кривая *3*), содержание растворенного кислорода в образцах уменьшается уже при малых давлениях паров серы при термообработке. Сумма этих экспериментальных фактов позволяет считать, что рост интенсивности краевого свечения монокристаллов ZnS, прокаленных в парах серы, обязан увеличению в образцах центров ДА-рекомбинации.

После термообработки в парах цинка количество растворенного кислорода в образцах больше, чем в $ZnS \cdot S$. Спектр краевого свечения (рис. 4.6, *а*) их меняется: преобладающей становится A_0^p-полоса кислородного спектра, а свечение в области 340–350 нм очень слабое. Интенсивность A_0^p-полосы (и группы A_3^p-полос) с ростом давления паров цинка до 5–6 атм вначале увеличивается, а затем, при P_{Zn} = 8 атм, несколько уменьшается. Последнее сопровождается длинноволновым сдвигом экситонного спектра $ZnS \cdot O$. Для монокристаллов это развивается в поверхностном слое толщиной несколько микрон, а в объеме монокрис-

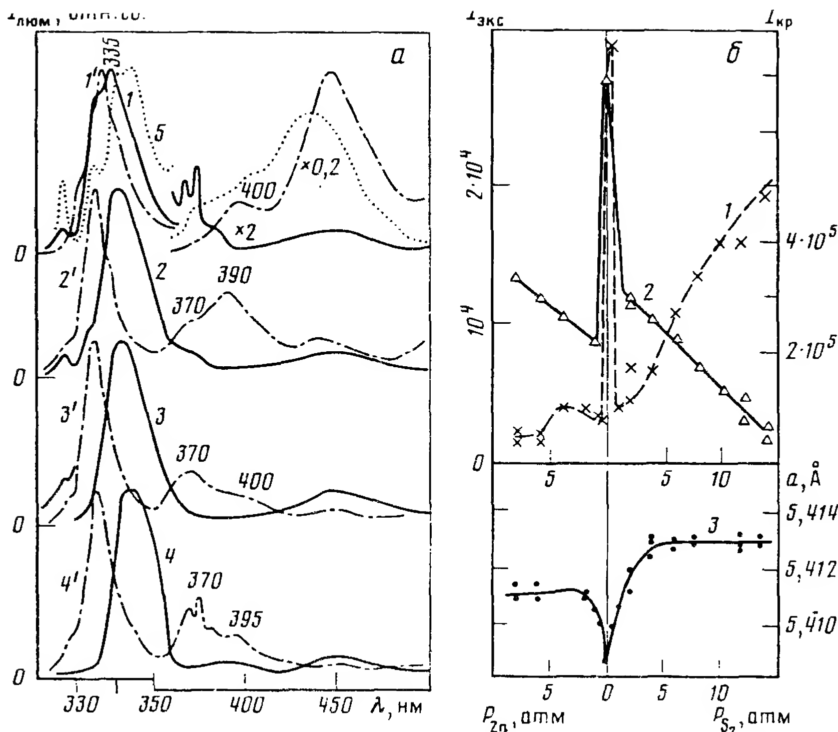
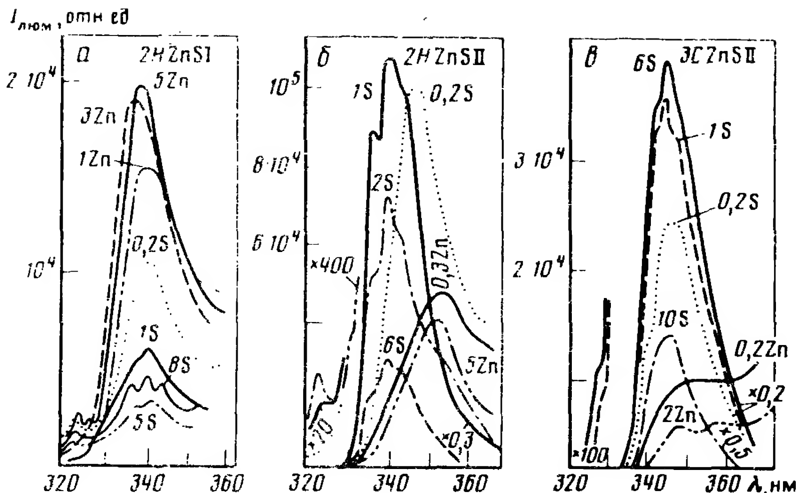


Рис. 4.6 Спектры катодолюминесценции при 80 К монокристаллов сфалерита (*а*), исходного (*5*) и отожженных в парах серы (*1–4*) или цинка (*1'–4'*) при давлении 1 (*1*); 2 (*2,1'*); 3 (*3*); 6 (*2'*); 7 (*3'*); 8 (*4'*); 12 (*4*) атм, а также зависимости (*б*) интенсивности краевой (*1*), $A^{\text{пр}}$-экситонной (*2*) люминесценции и параметра решетки (*3*) от давления паров компонентов при термообработке ($P_{Zn} = P_{S_2} = 0$ соответствует исходному образцу)

таллов ZnS · Zn характерно возникновение скоплений кислорода (см. разд. 4.4). Таким образом интенсивность краевой полосы меняется при термообработке только при сравнительно небольшом содержании кислорода в исходном ZnS, какое мы имели в монокристаллах расплавных сфалеритов.

Катодолюминесценция порошков 2*H*ZnS I типа в краевой области может существенно увеличиваться при термообработке в парах цинка и уменьшаться в результате термообработки при малых давлениях паров серы (рис. 4.7, *а*, *г*, кривая *1*). Это связано с изменением в таких порошках концентрации растворенного кислорода (рис. 4.7, *г*, кривая *2*). В результате с уменьшением концентрации кислорода при прокалке в парах серы от 0,2 до 5 атм загасает излучение O_S–O_S-центров, дающих основной вклад в интенсивность краевого свечения (рис. 4.7, *а*). При значительных давлениях паров серы (8 атм) усиливается свечение ДА-пар с характерной эквидистантной структурой (рис. 4.7, *а*) и интенсивность свечения в краевой области снова растет (см. рис. 4.7, *г*, кривая *1*). И в этом случае при исследовании изменения интенсивности суммарной полосы



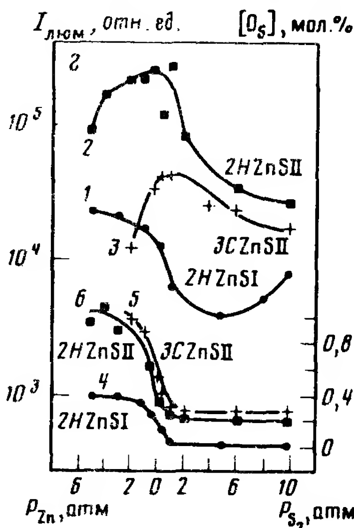


Рис. 4.7. Зависимость интенсивности катодолюминесценции при 80 К порошков ZnS (*а*, *б*, *в* и *г*, кривые *1*–*3*) и содержания растворенного в них кислорода (*г*, кривые *4*–*6*) от условий термообработки в парах компонентов при 1100 (2*H*ZnS) и 1000° С (3*C*ZnS)

Цифры у кривых – давление паров серы и цинка (в атм) при термообработке

краевой люминесценции ZnS мы наблюдаем два типа различного по природе свечения. При содержании кислорода более 0,1 мол.% преобладает излучение A^P на кислородных O_S-центрах и дальних парах O_S–O_S, а в ZnS с содержанием кислорода менее 0,05–0,1 мол.% – свечение ДА-пар.

Конкуренция между процессами рекомбинации на ДА-парах и на кислородных центрах выявляется и с изменением уровня возбуждения, в частности, при исследовании спектров фото- и катодолюминесценции. Так, для порошков ZnSII в краевых спектрах фотолюминесценции после термообработки в парах серы наблюдается преимущественно ДА-серия полос (см. рис. 4.2), и интенсивность этого свечения возрастает с давлением паров серы, хотя в катодолюминесценции тех же препаратов, как показано на рис. 4.7, *б*, *в*, интенсивность краевого свечения 3*C*ZnS и

$2H$ZnS (см. рис. 4.7, *г*, кривые *3* и *4*) коррелирует с уменьшающейся при такой обработке концентрацией растворенного кислорода (см. рис. 4.7, *г*, кривые *5* и *6*). Таким образом, на одних и тех же препаратах при малых интенсивностях возбуждения мы наблюдаем свечение ДА-пар, а при больших – рекомбинацию на кислородных центрах. Такое положение справедливо, если $[O_S] \leqslant 0{,}1$ мол.%.

При больших концентрациях растворенного кислорода в ZnS, когда свечение кислородных центров преобладает, интенсивность краевого спектра люминесценции зависит от других эффектов. В частности, при термообработке в парах цинка порошков ZnS I типа и богатых кислородом порошков ZnS II типа мы получили противоречивые на первый взгляд результаты: краевое свечение усиливалось для препаратов I типа, но загасало для препаратов II типа. Анализ содержания в них кислорода показал, что термообработка в парах цинка порошков ZnS II типа, способствуя дополнительному растворению в них кислорода до 1 мол.%, приводит к изменению структуры спектра изоэлектронной примеси, а именно, из-за усиления излучательной рекомбинации на ближних парах краевое свечение смещается в длинноволновую сторону до 345–353 нм и загасает (см. рис. 4.7, *в*). Подобная ситуация имеет место в спектрах фото- и катодолюминесценции порошков.

Термообработка в парах цинка бедного кислородом порошка $2H$ZnS I типа способствует разгоранию свечения в краевой области, так как содержание растворенного кислорода в них, хотя и увеличивается, но не превышает после термообработки 0,35 мол.% (см. рис. 4.7, *г*). При таких концентрациях, как мы отмечали в разд. 3.4, наиболее эффективна излучательная рекомбинация A^p на дальних O_S–O_S-парах.

Учитывая все эффекты, связанные с присутствием кислорода в ZnS, можно заключить следующее. Свечение ДА-пар, действительно, наблюдается в краевой области спектра сульфида цинка, но лишь при концентрациях изоэлектронной примеси меньше 0,1 мол.%. Оно преобладает при низких интенсивностях возбуждения и гелиевых температурах, усиливаясь в образцах, термообработанных в парах серы. По спектральному положению серии полос ДА-свечения совпадают с исследованными в работах [119, 149, 333]. Согласно спектральному положению головных линий серий, по данным [149], глубина энергетических уровней дефектов в ДА-паре соответствует 0,2 эВ (от E_v) и 0,04 эВ (от E_c). Полосы краевой фотолюминесценции ДА-пар смещаются с повышением температуры с коэффициентом $2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для всех полос серии. При этом краевое свечение затухает при нагревании до 120–130 К значительно быстрее, чем остальные полосы спектра.

Для получения дополнительных сведений о природе центров, ответственных за ДА-рекомбинацию, были исследованы монокристаллы, а также порошки ZnS, полученные разными методами. На рис. 4.8 приведены спектры катодолюминесценции монокристаллов, выращенных различными методами пересублимации из газовой фазы (кривые *3*, *4*), а также из расплава (кривая *2*) и гидротермальным синтезом (кривая *1*). Как видно из рисунка, полосы в области краевого ДА-свечения $3C$ZnS 340 нм усиливаются для всех образцов, выращенных в нейтральных условиях или при избыточных давлениях паров серы. Это же следует из

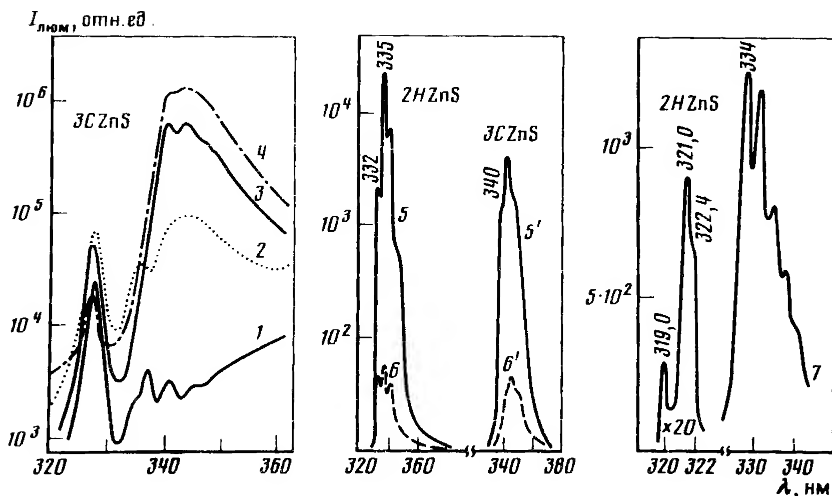


Рис. 4.8. Спектры (при 80 К) краевого свечения сфалерита ZnS, выращенного гидротермальным синтезом (*1*), из расплава (*2*), из газовой фазы в атмосфере Ar и H_2S (*3*, *4* соответственно), а также порошков ZnS, термообработанных при 1000 (*5'* и *6'*) и 1100° С (*5* и *6*) в парах серы с закалкой (*6'* и *6*) и медленным охлаждением (*5'* и *5*), в насыщенных парах ZnS при 900° С в течение 6,5 ч с закалкой (*7*)

данных рис. 4.6. Увеличение температуры роста также способствует разгоранию краевого ДА-свечения. Весьма интенсивные в фотолюминесценции серии полос ДА-пар можно получить и при термообработке порошков ZnS I типа в вакууме, аргоне, насыщенных парах ZnS (рис. 4.8, кривая *7*). Таким образом, при достаточной очистке ZnS краевое свечение ДА-пар усиливается в условиях, способствующих образованию собственных точечных дефектов.

На порошках ZnS · S II типа изучено влияние условий охлаждения на интенсивность краевого спектра. Следовало ожидать, что интенсивность ДА-рекомбинации должна быть наибольшей при быстром охлаждении кристаллов, если ответственными за появление полос краевого ДА-свечения являются точечные дефекты, возникающие при высокотемпературной обработке. Как видно из рис. 4.8, интенсивность краевого ДА-свечения у закаленных образцов (кривые *6* и *6'*) значительно меньше, чем у медленно охлажденных (кривые *5* и *5'*). Мы полагаем, что усиление ДА-люминесценции при медленном охлаждении может быть связано с выходом кислорода из решетки ZnS, т.е. с уменьшением концентрации конкурирующих O_S–O_S-центров. Однако эти результаты могут свидетельствовать и о том, что центрами ДА-люминесценции являются не простейшие точечные дефекты, а их комплексы, образующиеся в процессе медленного охлаждения.

В разд. 1.3 мы отмечали, что простейшие точечные дефекты ZnS, такие, как V_S, V'_{Zn}, не могут давать полосы в области краевого спектра. В работе [149] было высказано предположение, что ответственными за краевое ДА-свечение являются ассоциаты $\{V_S^{\cdot} V'_{Zn}\}$. Возмущение уровней этих дефектов из-за кулоновского взаимодействия должно, конеч-

но, приблизить их к краям зон. Величина этой поправки может быть получена из соотношения, определяющего энергию оптического перехода для ДА-пар [1]:

$$E_{ДА} = E_g - (E_А + E_Д + e^2/\epsilon r), \quad (4.1)$$

где $E_А$ и $E_Д$ – энергетические положения акцепторного и донорного уровней в запрещенной зоне E_g: ϵ – диэлектрическая постоянная среды; r – расстояние между донором и акцептором, образующими пару. Из (4.1) следует, что величина энергии возмущения уровней дефектов за счет кулоновского взаимодействия при образовании ответственных за краевое свечение дальних пар [119, 149] составит 0,04–0,05 эВ. Такое изменение положения в запрещенной зоне глубоких (см. рис. 1.5) уровней $V_S^{\cdot}$ и V_{Zn}' не может обеспечить излучение в краевой области спектра. Кроме того, нельзя ожидать большой концентрации ассоциатов $\{V_S^{\cdot} V_{Zn}'\}$, так как, согласно диаграммам (см. рис. 1.9), концентрация вакансий серы в ZnS · S слишком мала, а в ZnS · Zn отсутствуют V_{Zn}'. Однако для диапазона давлений паров серы от 10^{-6} до 100 атм и 1150 °C (см. рис. 1.9) возможно образование других типов комплексов. Это однократно заряженные ассоциаты $\{Zn_i^{\cdot\cdot} V_{Zn}'\}^{\cdot}$ донорного типа. Ассоциатом акцепторного типа является $\{Zn_i^{\cdot\cdot} V_{Zn}''\}^{\times}$ [79]. Возможность участия сложных комплексов точечных дефектов в процессах рекомбинации ZnS ранее не обсуждалась, хотя они также могут быть ответственны за свечение в краевой области спектра. Количество подобных ДА-пар возрастает с давлением паров серы, увеличиваясь от $\sim 10^{17}$ см$^{-3}$ при минимальных значениях P_{S_2} порядка 10^{-6} атм до 10^{18}–10^{19} см$^{-3}$ при P_{S_2} = 100 атм. Это объясняет тот экспериментальный факт, что краевое ДА-свечение возникает у кристаллов, выращенных в нейтральной среде (сечение $P_{дис}$ на рис. 1.9), и увеличивается по интенсивности с ростом давления паров серы. Согласно этим представлениям, длинноволновая серия полос краевого ДА-свечения должна исчезать при $P_{Zn} > 3 \cdot 10^{-1}$ атм и 1150 °C (см. рис. 1.9). Экспериментально на препаратах, содержащих кислород, это проверить трудно, так как при термообработке в парах цинка усиливаются в краевой области полосы A^p на кислородных центрах. Поскольку аналогичный тип дефектности реализуется и в других соединениях A^2B^6, то это объясняет типичность ДА-рекомбинации в краевой области и для других соединений этой группы.

4.3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ

Для создания точечных собственных дефектов в сульфиде цинка широко используется радиационное воздействие. Пороговые энергии в этих кристаллах составляют 190 кэВ для серы и 235 кэВ для цинка. В результате воздействия электронных, нейтронных или протонных пучков с энергиями больше пороговой спектр радиационных дефектов имеет сложный характер, однако преобладают френкелевские пары в подрешетках цинка и серы [349–358]. Вакансии, созданные радиацией, не отжигаются вплоть до 400 К (V_{Zn}) и 450 К (V_S). Для монокристаллов, облученных высокоэнергетическими частицами, большую роль в катодолюминесцен-

ции играют кластерные образования [335], которые возникают при дозах $> 5 \cdot 10^{15} \div 10^{16}$ см$^{-2}$. Температуры отжига кластеров > 650 К. Согласно представлениям, сложившимся в настоящее время (см. разд. 1.3), в люминесценции самоактивированного ZnS элементарные точечные дефекты проявляются в видимой (V'_{Zn}) и инфракрасной ($V_S^{\cdot\cdot}$, $V_S^{\cdot}$, V''_{Zn}) областях спектра (см. рис. 1.5). В инфракрасной области по схемам рис. 1.5; 4.4, *г* в ZnS проявляются полосы люминесценции 850–820 нм ($V_S^{\cdot\cdot}$, V_S', O_i); 1200–1300 нм ($V_S^{\cdot}$, $V_S^{\cdot\cdot}$); 1400–1600 (V''_{Zn}) и 950–1100 (V''_{Zn}, V'_{Zn}), а также 1,9 и ~2,95 мкм (O_i, V'_{Zn}). Люминесценция кластерных образований не изучена.

Измерение спектров люминесценции в видимой и ультрафиолетовой областях облученных кристаллов важно, кроме уточнения оптических характеристик точечных дефектов, для прикладных целей. Последнее связано с тем, что ZnS, отличаясь высокой радиационной стойкостью, используется в качестве сцинтиллятора [349–354, 358]. В данном разделе приводятся результаты изучения оптических свойств монокристаллов 3*C*ZnS, облученных быстрыми нейтронами в интервале доз от 10^{13} до 10^{20} см$^{-2}$ при 300 К. Исследования катодолюминесценции проведены в диапазоне длин волн 300–1700 нм при 80–300 К. Использованы нейтроны ядерного реактора, которые имеют широкий спектр по энергиям – от 0,01 до 15 мэВ при среднем значении энергии 2 мэВ. При этом возможно взаимодействие тепловых нейтронов с энергиями $\leqslant 0{,}04$ эВ с веществом. Они приводят к появлению в ZnS примесных атомов, в частности меди, которая имеет инфракрасное излучение в решетке сульфида цинка в области 1300–1700 нм [359, 127]:



$$Zn^{65} + n_0 \rightarrow Zn^{65} \rightarrow Cu^{65}. \qquad (4.2)$$

Для исключения этого эффекта образцы при облучении помещались в кадмиевые ампулы с толщиной стенок 2 мм. Кадмий, обладая большим сечением захвата тепловых нейтронов, ослабляет их поток так, что при облучении ZnS в реакторе возможно образование в кристаллах примеси с концентрацией не более 10^{12}–10^{13} см$^{-3}$. Действительно, по данным проведенного нами контрольного спектрального анализа содержание меди в облученных кристаллах не отличалось от исходного более чем на 10^{-5}%. Для исследования сколы (110) одного и того же монокристалла, выращенного из расплава, отбирались по идентичности экситонных спектров отражения и излучения. Поскольку все нелегированные образцы ZnS, выращенные из расплава, содержат кислород, то мы подобрали две группы кристаллов с примерно одинаковым содержанием в каждой из них кислорода. Одна группа кристаллов (I группа) содержала минимальное количество растворенного кислорода: для них дополнительное поглощение A_0^p в области до 335 нм очень слабое. Спектры катодолюминесценции их представлены интенсивной экситонной $A_0^{нр}$-полосой 3*C*ZnS, отчетливой эквидистантной A_0^p-серией полос с головной линией 336 нм и слабым голубым свечением (рис. 4.9, *а*, кривая *2*). Плотность дислокаций в кристаллах I группы, определенная по ямкам травления, составляла ~10^5 см$^{-2}$. Другая группа кристаллов (II группа) содержала повышенное по сравнению с образцами первой группы количество кислорода, растворенного в объеме решетки ZnS. Об этом можно было судить

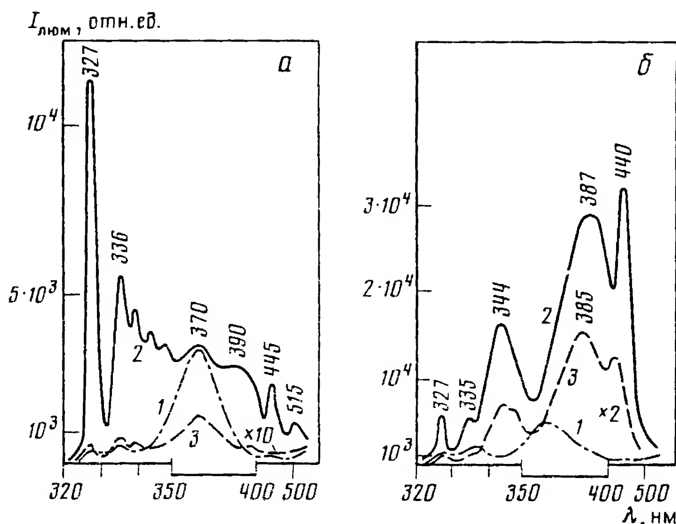


Рис. 4.9. Спектры катодолюминесценции при 80 К монокристаллов I (*а*) и II (*б*) групп, исходных (*1*) и облученных нейтронами дозой 10^{13} см$^{-2}$ (*2, 3*); спектры облученных образцов сняты до (*3*) и после травления (*2*)

по наличию дополнительного края поглощения A_0^p в области до 335 нм. Экситонная полоса $A^{нр}$ в спектрах катодолюминесценции ZnS (рис. 4.9, *б*, кривая *2*) относительно слабая, в то же время для них характерно интенсивное свечение в краевой и SAL-областях спектра, а также голубая полоса. Плотность дислокаций в образцах II группы на два порядка меньше, чем у кристаллов I группы.

Предварительные исследования показали, что оптические свойства поверхностного слоя облученных кристаллов существенно отличаются от объемных (рис. 4.9, кривые *2* и *3*), причем толщина этого слоя увеличивается с дозой облучения, достигая 20–30 мкм при дозе 10^{19} см$^{-2}$. Для устранения поверхностного слоя облученные образцы подвергались травлению в хромовом травителе при 95 °С в течение 3–20 мин в зависимости от толщины окисленного поверхностного слоя. После травления поглощение в области дополнительного края 335–340 нм у кристаллов II группы, облученных большими дозами ($\geqslant 10^{16}$ см$^{-2}$), оставалось таким же, как на поверхности. В объеме образцов I группы с большой плотностью дислокаций усиления дополнительного поглощения при облучении не наблюдалось.

В излучении, помимо резкого уменьшения интенсивности всех полос свечения, для поверхностного слоя характерно усиление относительной интенсивности полос 370 нм (ZnO) и 380–390 нм (оксидные скопления в ZnS). По-видимому, в реакторе при облучении нейтронами происходит интенсивное взаимодействие поверхностного слоя монокристалла ZnS с кислородом.

У монокристаллов, подвергнутых травлению, интенсивность всего спектра люминесценции возрастала (рис. 4.9, кривые *2*). Поскольку имен-

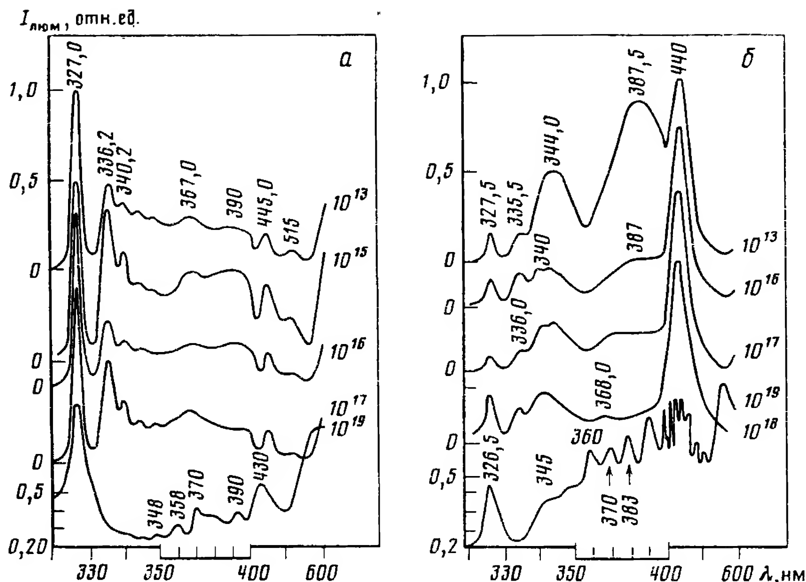


Рис. 4.10. Спектры катодолюминесценции при 80 K травленых образцов I (*а*) и II (*б*) групп при разных дозах нейтронного облучения (цифры у кривых в $см^{-2}$)

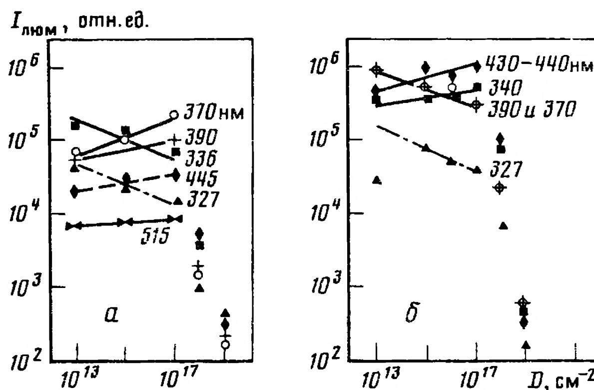


Рис. 4.11. Зависимость от дозы нейтронного облучения интенсивности экситонной (327), краевой (336 и 340), голубой (440–430) и зеленой (515 нм) люминесценции ZnS, а также излучения в области 370–390 нм для кристаллов I (*а*) и II (*б*) групп

но эти спектры характеризуют изменения в объеме монокристалла, то только их мы и будем рассматривать далее.

Спектры катодолюминесценции при разных дозах представлены на рис. 4.10, а зависимость интенсивности отдельных полос от дозы дана на рис. 4.11. Интенсивность полос определялась численным интегрированием по площади. Увеличение дозы от 10^{13} до 10^{17} $см^{-2}$ приводит к различному изменению интенсивности полос неодинаковой природы, а при дозах 10^{18}–10^{20} $см^{-2}$ спектр излучения в области 300–600 нм рез-

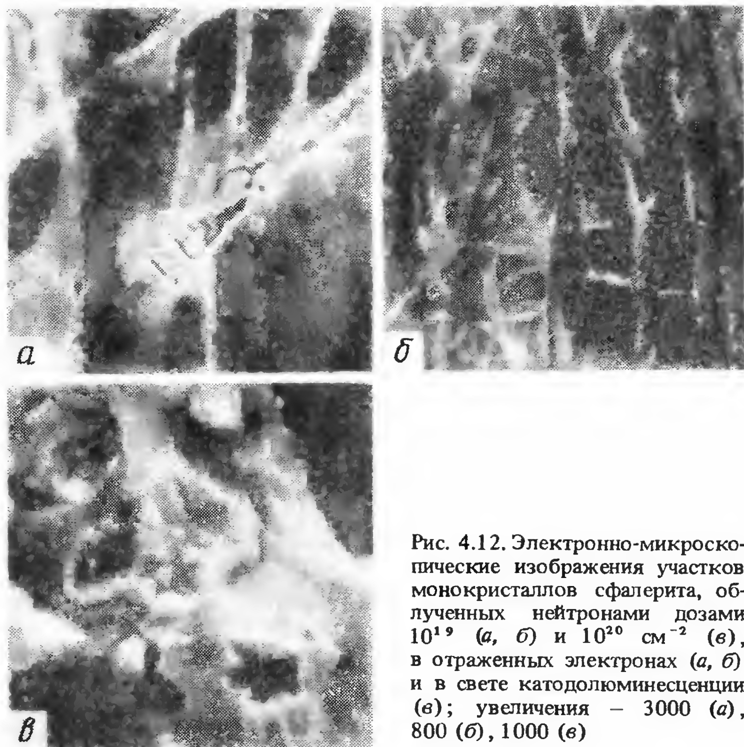


Рис. 4.12. Электронно-микроскопические изображения участков монокристаллов сфалерита, облученных нейтронами дозами 10^{19} (*а, б*) и 10^{20} $см^{-2}$ (*в*), в отраженных электронах (*а, б*) и в свете катодолюминесценции (*в*); увеличения – 3000 (*а*), 800 (*б*), 1000 (*в*)

ко загасает. При этом увеличивается количество собственных точечных дефектов (до 10^{18} $см^{-3}$ при дозах 10^{20} $см^{-2}$) [94, 358] и усиливается излучательная рекомбинация в инфракрасной области спектра (см. далее).

Поскольку, согласно работе [94], в процессе нейтронного облучения меняется плотность дислокаций, которая может повлиять на концентрацию точечных дефектов и интенсивность отдельных полос катодолюминесценции, мы исследовали изменение дислокационной структуры кристаллов, подвергнутых различным дозам облучения. Оказалось, что если исходные образцы I и II групп отличались плотностью дислокаций ($5 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^3$ $см^{-2}$ соответственно), то при облучении с ростом дозы до 10^{19} $см^{-2}$ плотность краевых дислокаций в них уменьшалась и становилась примерно одинаковой у кристаллов обеих групп ($\leqslant 10^3$ $см^{-2}$). В объеме монокристаллов обеих групп, облученных дозами $\geqslant 10^{19}$ $см^{-2}$, мы наблюдали пространственные сетки полых каналов (рис. 4.12). Можно предполагать, что они возникли из дислокационных сеток при сегрегации на них вакансий.

Рассмотрим изменение интенсивности отдельных полос люминесценции с ростом дозы облучения. Экситонное излучение, представленное $A^{нр}$-полосой 3*C* ZnS 327 нм, у кристаллов обеих групп с ростом дозы облучения до $10^{17} см^{-2}$ монотонно падает по интенсивности и резко гаснет при дозах больше $10^{18} см^{-2}$, а при $10^{20} см^{-2}$ (с началом разрушения кристалла) эта полоса размывается до уровня фона. Спектральное положение экситон-

ной полосы ZnS контролировалось по спектрам отражения, которые снимались при 77 К со сколов (110) при постоянной геометрии съемки. У исходных травленых образцов экситонные полосы в отражении занимали примерно такое же положение, как у травленых кристаллов, облученных дозами 10^{13}см$^{-2}$, т.е. для $A^{нр}$-полосы 326,4 нм (II группа) и 326,0 нм (I группа) при полуширинах 0,8–1,0 нм; у облученных образцов II группы с ростом дозы до 10^{15}см$^{-2}$ и выше $A^{нр}$-полоса обнаруживала тенденцию к смещению в коротковолновую сторону и уширению. Например, для кристаллов, облученных дозами 10^{15}, 10^{17} и 10^{19}см$^{-2}$, полоса $A^{нр}$ в спектрах отражения занимала положение 326,2, 326,0 и 325,6 нм при полуширине 1,6; 3,0; 3,2 нм соответственно. У кристаллов I группы, наоборот, экситонная полоса отражения с ростом дозы сужается и испытывает небольшой длинноволновый сдвиг, например от 326,0 до 326,4 нм с ростом дозы от 10^{13} до 10^{17}см$^{-2}$ при изменении полуширины от 1,0 до 0,7–0,8 нм. Такое изменение положения экситонных полос может быть следствием только изменения концентрации в кристаллах дефектов упаковки.

Спектры краевого свечения представлены различными полосами 336 и 340 нм для кристаллов I и II групп (см. рис. 4.10, *а, б*). С ростом дозы облучения полоса 336 нм краевого свечения кристаллов I группы затухает (см. рис. 4.11, *а*). Наоборот, у кристаллов II группы краевое свечение, в котором преобладают длинноволновые компоненты 340–350 нм, нарастает с увеличением дозы до 10^{17}см$^{-2}$ включительно (см. рис. 4.11, *б*).

Полосы излучения 515, 390 и 370 нм могут характеризовать различные стадии возникновения оксида цинка или твердого раствора ZnO · S (см. разд. 4.4, 5.5). Они для кристаллов I и II групп также изменяются с облучением неодинаково. В спектрах облученных кристаллов I группы, имеющих повышенную плотность дислокаций, все три полосы усиливаются с ростом дозы (см. рис. 4.10; 4.11, *а*). Для образцов II группы наблюдается преимущественно широкая полоса SAL-свечения в области 380–400 нм. Интенсивность ее с дозой облучения уменьшается (см. рис. 4.10, 4.11, *б*).

Нейтронное облучение заметно увеличивает интенсивность голубой полосы (см. рис. 4.10, 4.11). При этом более резкое увеличение интенсивности голубого свечения при облучении наблюдалось у кристаллов II группы (содержащих повышенное количество растворенного кислорода) и сопровождалось уменьшением интенсивности SAL-свечения, обязанного оксидным скоплением в ZnS (см. разд. 4.4), а также возрастанием интенсивности длинноволнового краевого свечения O_S-O_S-центров в области 340–350 нм (см. рис. 4.11, *б*).

Рассмотрим катодолюминесценцию в инфракрасной области. Спектры сульфида цинка, облученного нейтронами дозами $10^{13}-10^{19}$см$^{-2}$, приведены на рис. 4.13. Создаваемое при облучении количество точечных дефектов в подрешетках серы и цинка одного порядка и по расчетным данным при максимальных дозах 10^{19}см$^{-2}$ достигает величины $\sim10^{17}$см$^{-3}$. Спектры образцов, облученных дозами 10^{17} и 10^{16}см$^{-2}$ или 10^{19} и 10^{18}см$^{-2}$, примерно аналогичны. Как видно из рисунка, у исходного кристалла в исследуемой инфракрасной области спектра наблюдаются полосы люминесценции, обычные для самоактивированного сульфида цинка: 850, ~1200 и 1500–1600 нм. Возникающие полосы согласуются с принятой

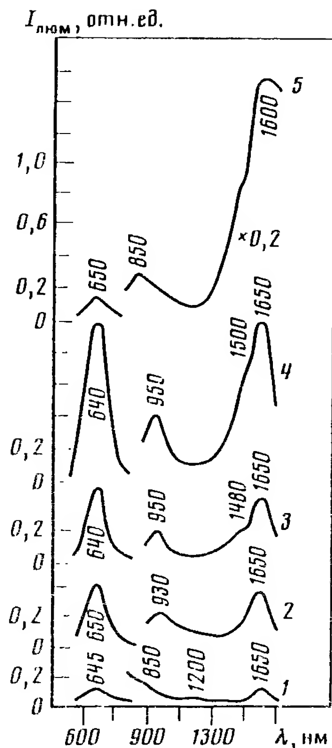


Рис. 4.13. Спектры катодолюминесценции образцов сфалерита при 80 К, исходного (*1*) и облученного нейтронами дозами 10^{13} (*2*), 10^{15} (*3*), 10^{16}–10^{17} (*4*) и 10^{18}–10^{19} $см^{-2}$ (*5*)

схемой (см. рис. 1.5) и спектрами фотолюминесценции самоактивированного ZnS [129]. С ростом дозы облучения все инфракрасные полосы возрастают по интенсивности. В частности, более чем на 2 порядка возрастает с дозой полоса свечения ~1600 нм (см. рис. 4.13), не обнаруживая заметного спада за счет рекомбинационного взаимодействия центров [360] даже при разгорании люминесценции в области 300–600 нм. Как отмечалось в разд. 1.3, в области 1370–1600 нм должна проявляться люминесценция V''_{Zn}. В более коротковолновой области при облучении следовало ожидать усиления полос 850–1200 нм, обязанных вакансиям серы. Однако полосы 850 и 1200 нм не характерны для облученных образцов вплоть до доз 10^{18}–10^{19} $см^{-2}$. Наряду с этим при облучении выделяется полоса 950 нм. В литературе нет сведений о ее природе. Интенсивность полосы 950 нм увеличивается с ростом дозы, а при больших дозах спад ее зависит от дислокационной структуры кристаллов. Для образцов I группы с большой плотностью дислокаций уменьшение интенсивности полосы 950 нм начинается при дозах $> 10^{17}$ $см^{-2}$, а у кристаллов II группы – при дозах $> 10^{19}$ $см^{-2}$. Возможно, что полоса 950 нм сложная и включает полосы, присущие в инфракрасной области (800–1100 нм) вакансиям цинка и серы (см. рис. 1.5). Последнее подтверждается тем, что изменение интенсивности полосы 950 нм коррелирует с изменением концентрации F^{+}-центров по данным ЭПР [93].

Итак, рассмотренное изменение спектров люминесценции и отражения монокристаллов сфалерита под действием облучения быстрыми нейтронами показывает, что процессы, протекающие при облучении, достаточно сложны и связаны не только с генерацией и взаимодействием точечных и протяженных дефектов в кристалле, но и с активацией кислородом. Действительно, несмотря на увеличение с дозой числа центров тушения, интенсивность некоторых полос свечения возрастает. Так, экситонные полосы $A^{нр}$ 327 нм уменьшаются по интенсивности, а в инфракрасной области усиливаются, свидетельствуя о том, что для доз 10^{17} $см^{-2}$ идет монотонное нарастание количества собственных точечных дефектов и лишь при дозах $\geqslant 10^{18}$ $см^{-2}$ возможно начало их агломерации. Увеличение в этих условиях концентрации точечных радиационных дефектов до

10^{15} см$^{-3}$ (доза облучения $\sim 10^{17}$ см$^{-2}$) не может повлиять существенно на изменение концентрации центров краевого свечения ДА-пар. Поэтому возрастание интенсивности краевого свечения в области 340–350 нм с облучением коррелирует только с увеличением в кристаллах количества растворенного кислорода. Полагая, что это свечение обязано дальним кислородным O_S-O_S-парам, можно заключить, что заметное увеличение интенсивности его у кристаллов II группы, богатых кислородом, обязано более равномерному распределению его в объеме ZnS при разрушении дислокаций, растворении ZnO или сегрегаций кислорода в процессе облучения нейтронами. Этот вывод подтверждается и изменениями спектров отражения.

Появление в спектрах кристаллов II группы полос 340–350, 360 и 430 нм при дозах 10^{19} см$^{-2}$ также свидетельствует о возрастании концентрации растворенного кислорода в ZnS · O при нейтронном облучении, поскольку эти полосы принадлежат релаксированным состояниям на кислородных парных O_S-O_S-центрах (см. табл. 3.4).

Рассмотрение спектров облученных кристаллов показывает, что твердые растворы ZnS–ZnO в кристаллах I и II групп, имеющих разную плотность дислокаций, находятся на разных стадиях распада. Аналогичное явление наблюдалось в работе [352]. Если размеры частиц выделившейся фазы ZnO · S малы, как у образцов II группы с малой плотностью дислокаций, то облучение нейтронами приводит к их обратному растворению. Растворению кислорода способствует повышенная плотность радиационных дефектов в кристаллах. У образцов I группы на дислокациях формируются выделения. В этом случае нейтронное облучение будет способствовать распаду твердого раствора ZnS · O, а большая плотность дислокаций и радиационных дефектов ускоряет диффузию кислорода к местам выделений.

При больших дозах облучения 10^{19} см$^{-2}$, когда плотность дислокаций становится примерно одинаковой для кристаллов обеих групп, а количество точечных радиационных дефектов заметно возрастает, сульфид цинка энергично активируется кислородом, а выделения оксида – серой (под воздействием нейтронного пучка и при наличии большого количества вакансий в обеих структурах). На это указывает возникновение многополосного спектра ZnS · O и ZnO · S (см. разд. 4.5). В спектрах поглощения таких кристаллов возникают дополнительные полосы, сдвигающие их длинноволновый край поглощения до 410 или 432 нм при 77 К. Это поглощение соответствует дальним парам в ZnO · S A^p_{13-10} и A^p_8 (см. разд. 4.5).

При разрушении облучением решетки процессы перекристаллизации или самоактивации протекают неодинаково в различных участках кристалла (см. рис. 4.12, *в*) и монокристаллы ZnS, облученные дозами 10^{20} см$^{-2}$, в объеме становятся неоднородными.

4.4. САМОАКТИВИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА

До настоящего времени дискуссионным оставался вопрос о так называемой SAL-люминесценции ZnS [108]. По данным разных авторов максимум SAL-полосы приходится на 380 [361, 362], 390 [363], 395 [214], 415 [108] и 430 нм [276]. Возникновение полосы первоначально связывалось с присутствием натрия в кристаллах [364]. Позднее выяснилось [108, 361], что для возникновения этого свечения присутствие натрия не обязательно. В работе [363] сообщалось, что SAL-полоса разгорается у порошков, термообработанных в парах цинка, и на основании этого было высказано предположение, что она обязана вакансиям серы в ZnS. По данным [365], эта полоса усиливалась, когда в кристаллах было возможно образование вакансий цинка, а в работе [210] предполагается, что она обязана краевому свечению оксида цинка. Мы наблюдали эту полосу в монокристаллах с выделениями платины [183]. В работе [362] SAL-излучение возникало в присутствии алюминия, при введении меди, серебра и золота в ZnS, причем положение максимума полосы не зависело от типа активатора. В связи с этим авторы сделали вывод, что SAL-центром является какой-то собственный точечный дефект решетки ZnS. В работе [208] возникновение SAL-полосы связано с ZnO · S-фазой, выделяющейся из ZnS при распаде твердого раствора ZnS–ZnO, поскольку свечение, обязанное релаксированным возбуждениям на дальних парах серы в ZnO, спектрально приходится на область 390–410 нм (см. разд. 4.5). Это объяснение казалось приемлемым и для кристаллов ZnS, облученных быстрыми нейтронами [199].

Однако эффекты, которые были типичными для облученных кристаллов ZnS, оказались типичными и для облученных кристаллов других соединений A^2B^6, в которых нельзя было ожидать подобных выделений. В других случаях SAL-полоса возникала в тех условиях, когда микровыделения ZnO-фазы должны были растворяться в решетке.

Раскрытие природы и особенностей спектра релаксированных возбуждений на изоэлектронных центрах кислорода в ZnS позволяет с единой точки зрения объяснить все многообразие противоречивых на первый взгляд экспериментальных результатов по SAL-полосе. Спектр кислородных O_S- и O_S–O_S-центров позволяет проследить за изменением положения полосы поглощения и люминесценции релаксированных состояний в зависимости от степени локальной деформации решетки вблизи дефекта при переходе от изолированных центров к дальним парным и затем к ближним парам с уменьшением расстояния между атомами кислорода в парах. Спектрально область люминесценции кислородных центров охватывает почти весь интервал, в котором для ZnS могут наблюдаться полосы релаксированных возбуждений, захваченных короткодействующими силами локальных деформаций; SAL-люминесценция в ZnS соответствует именно этой спектральной области и может быть обязана подобным состояниям.

Действительно, вблизи кислородных центров возможно изменение степени локальной деформации решетки из-за частичной компенсации деформации другими точечными дефектами. Так, ближние O_S–O_S-пары образуются в ZnS обычно при избытке цинка и стабилизируются межузель-

ным цинком в отсутствие примесей (см. разд. 3.5). Цинк, располагаясь в соседних с O_S -O_S-центром межузлиях, снимает частично деформации растяжения вблизи кислородной пары, сильно искажающей решетку. Этот эффект может проявляться не только для ближних пар, но и для других центров, например A_3, в системе ZnS · O. Кислородный центр по этой причине может быть основой для зарождения скопления – кластера, как цинкового, так и примесного. Образование релаксированных состояний на кластерах возможно, если деформация кислородного центра снимается частично и еще превышает критическую [257]. При этом SAL-свечение будет наблюдаться в более коротковолновой области, чем полоса люминесценции кислородного центра. Назовем спектральный (коротковолновый) сдвиг полос кислородных центров, искаженных присутствием других точечных дефектов (по сравнению с положением этих полос в табл. 3.4) SAL-эффектом. Частичное снятие деформации кислородного центра может быть обязано любым сегрегациям примесей (или точечных дефектов) вблизи него[1]. Положение SAL-полосы зависит от типа кластеров, их размера и состава, однако оптические характеристики SAL-центров должны подчиняться тем же закономерностям, что и кислородных центров в ZnS. В частности, они должны иметь полосу поглощения, существенно более коротковолновую, чем излучения, т.е. большой стоксов сдвиг.

К наиболее типичным случаям возникновения SAL-центров в ZnS, по данным наших исследований, следует отнести: возникновение SAL-свечения в облученных монокристаллах и при ионной имплантации кислорода, в образцах, подвергнутых пластической деформации (см. разд. 5.2), и при термообработке монокристаллов в парах цинка с закалкой.

Весьма характерно поведение SAL-полосы в монокристаллах, термообработанных в парах цинка и серы (см. рис. 4.6 и 4.14). Так же, как и в случае порошков ZnS [119, 363], SAL-полоса не обнаруживается в спектрах кристаллов сразу после их термообработки в парах серы с закалкой, хотя у исходных образцов она проявляется на коротковолновом спаде полосы голубого свечения. У кристаллов, обработанных в парах цинка с последующей закалкой, почти всегда имеется SAL-свечение. Спектральное положение полосы может быть разное с максимумом в области от 390 до 410 нм. С увеличением давления паров цинка при термообработке образцов интенсивность SAL-полосы уменьшается. SAL-полоса исчезает и со временем. Например, как видно из рисунка 4.14, в результате старения кристалла полоса 395 нм исчезла, появилась A_3^p-полоса 368 нм. В других случаях исчезновение со временем SAL-полосы монокристаллов, прокаленных в парах цинка, сопровождается существенным усилением свечения и поглощения дальних пар в области 340–350 нм. В связи с этим можно полагать, что SAL-полоса исчезает в результате растворения метастабильных сегрегатов кислорода в решетке ZnS, обогащенной вакансиями серы.

Как оказалось [153], при обработке в парах цинка совершенных по структуре монокристаллов сфалерита оксид образуется в основном в тонком поверхностном слое (0,1–1 мкм). Как видно из рисунка 4.15, прокалка сопровождается значительным ростом интенсивности SAL-полосы

---

[1] Релаксированные возбуждения возможны, по-видимому, и на кластерах, не включающих кислород.

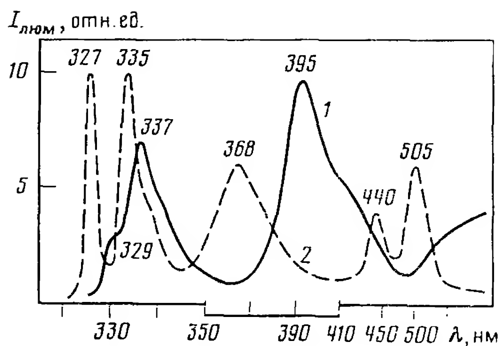
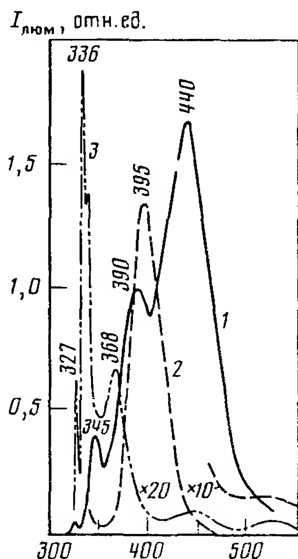


Рис. 4.14. Спектры катодолюминесценции при 80 К монокристалла сфалерита, выращенного из расплава и отожженного в парах цинка при 1150°С (*1*), и того же образца через четыре года (*2*)



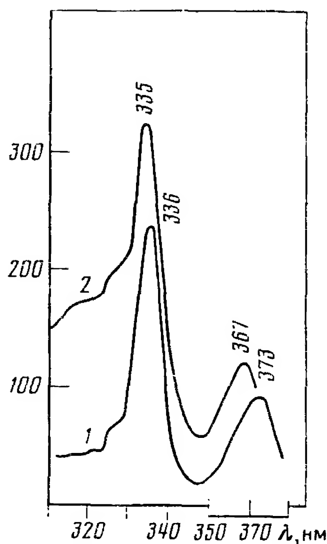
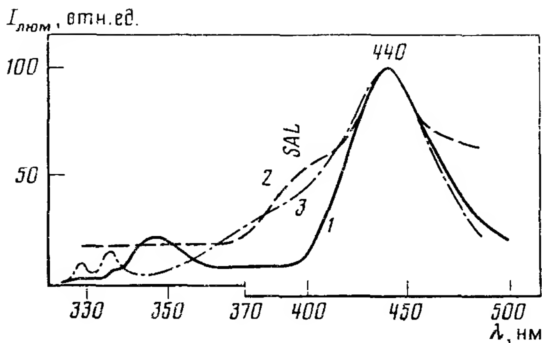


Рис. 4.15. Спектры катодолюминесценции при 80 К выращенного из расплава исходного монокристалла ZnS (*1*), затем обработанного в парах цинка при 1150°С до (*2*) и после (*3*) травления

Рис. 4.16. Спектры возбуждения SAL-полосы (*1*) и зеленой 520 нм (*2*) фотолюминесценции кубического порошка ZnS · O при 80 К

(кривая *2*). Экситонная $A^{нр}$-полоса отражения ZnS · O смещается в этих случаях до 329–330 нм, свидетельствуя о предельном насыщении кислородом слоя ZnS толщиной не менее $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ см. В этих условиях должна возникать $A^{p}_{1,2}$-полоса 430 см, обязанная ближним парам, однако вместо нее мы наблюдаем в катодолюминесценции SAL-полосу. В результате кратковременного травления в холодном хромовом травителе термообработанного образца SAL-полоса исчезает (кривая *3*) и восстанавливается экситонный спектр, присущий сфалериту с дефектами упаковки. При более продолжительном травлении спектр свечения не изменялся. Если же SAL-полоса обнаруживается на свежих сколах исходных монокристаллов, выращенных, например, из расплава, травление не снимает

Рис. 4.17. Спектры катодолюминесценции при 100 К исходного монокристалла ZnS (1), облученного протонами с энергией 500 кэВ дозой 10^{16} см$^{-2}$ (2) и электронами с энергией 2 мэВ дозой $6 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (3)



ту полосу излучения и не изменяет экситонные спектры отражения монокристаллов. Это значит, что появление центров SAL-свечения возможно и в объеме монокристалла.

На рис. 4.16 дан спектр возбуждения полосы излучения 395 нм при 80 К в сравнении со спектром возбуждения зеленой люминесценции ZnS. В этих спектрах положение максимума наиболее интенсивной полосы возбуждения соответствует A_0^p-компоненте спектра ZnS · O 336,0 нм, а длинноволновая полоса возбуждения SAL-излучения 379 нм определяет область поглощения центра. Величина стоксова сдвига SAL-свечения по этим данным согласуется с вычисленной интерполяцией для релаксированных состояний A_1–A_3-центров (см. табл. 3.4).

Для получения дополнительных сведений о природе SAL-полосы нами были проведены исследования температурной зависимости ее спектрального положения и интенсивности. По этим данным длинноволновый сдвиг SAL-полосы составляет при температурах 77–150 и 150–300 К соответственно $2 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Температурное тушение SAL-полосы, которое имеет место в интервале 150–300 К, характеризуется энергией активации ~0,2 эВ, что, согласно [366, 367], отличается от характеристик красного свечения ZnO. Исследование различных монокристаллов ZnS с разным типом дефектности показало, что SAL-полоса не наблюдается ни в поверхностном слое, ни в объеме кристаллов, если они содержат значительное количество дислокаций, являющихся стоками для точечных дефектов, в частности она не возникает и у термообработанных в парах цинка кристаллов с большим количеством протяженных дефектов. Сегрегация кислорода на дислокациях, по-видимому, не способствует возникновению SAL-свечения.

Очень характерна SAL-полоса в области 390–400 нм для монокристаллов, облученных быстрыми нейтронами (см. рис. 4.9, *б*). Известно [355], что наиболее устойчивым типом радиационных дефектов, возникающих в полупроводниковых кристаллах при облучении нейтронами, являются различного типа ассоциаты и кластеры, которые в катодолюминесценции служат основными центрами излучательной рекомбинации. По данным [104, 140], в ZnS развиваются цинковые кластеры. Образование их заметно уже при дозах $> 5 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Наши эксперименты показали, что в спектрах поглощения (и отражения) монокристаллов, облученных быстрыми нейтронами при дозах 10^{16} см$^{-2}$, начинает отчетливо проявляться

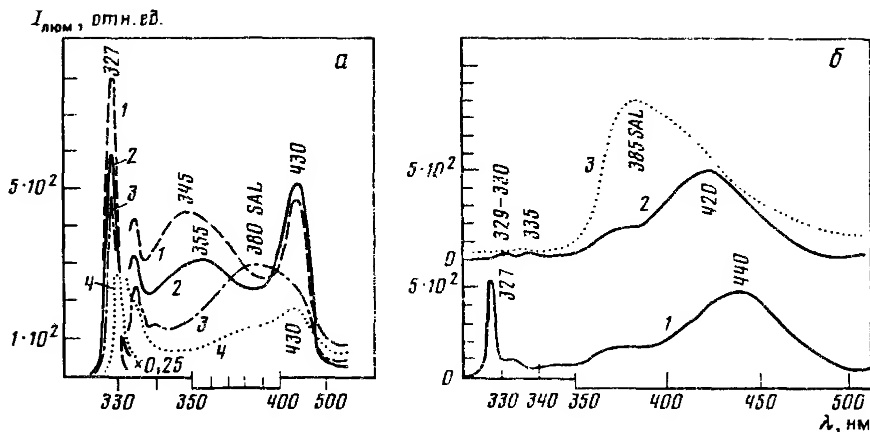


Рис. 4.18. Спектры микрокатодолюминесценции при 100 К ионно-легированных кислородом слоев ZnS с усредненной по объему концентрацией кислорода 10^{21} (*а*) и 10^{20} $см^{-3}$ (*б*)

Спектры *1–4* (*а*) и *2, 3* (*б*) соответствуют участкам слоев с разной локальной концентрацией кислорода; спектр *1* (*б*) – исходный (нелегированный) образец

в поглощении (а в ряде случаев и в отражении) дополнительная полоса, длинноволновый край которой приходится на 365–370 нм (80 К). При дозах 10^{17} $см^{-2}$ и выше край дополнительного поглощения спектрально не смещается, но становится очень резким, свидетельствуя об увеличении поглощения. Такие же данные получены в работе [354].

Наблюдение образцов, облученных нейтронами, в растровом электронным микроскопе не позволило выявить состав неоднородностей в силу их рассредоточенности в объеме монокристалла из-за большой глубины проникновения нейтронного пучка. Мы попытались получить тот же эффект в тонком поверхностном (доступном для исследования) слое при облучении монокристаллического скола ZnS протонами с энергией 0,5–8 мэВ и дозой 10^{16}–10^{17} $см^{-2}$. Оказалось, что и после облучения протонами в спектре катодолюминесценции возникла SAL-полоса (рис. 4.17, кривая *2*), а в спектрах отражения – дополнительное поглощение до 365 нм (80 К). Исследование облученной протонами поверхности в РЭМ не обнаружило скоплений кластеров, которые, по-видимому, равномерно распределены в слое и имеют размер меньше чем 0,1 мкм. В спектрах катодолюминесценции эффект, аналогичный облучению протонами (или нейтронами), мы наблюдали также при облучении электронами (рис. 4,17, кривая *3*). SAL-свечение 380–385 нм возникало и при ионной имплантации кислорода в ZnS (рис. 4.18). Неравномерное распределение кислорода в ионно-легированном слое, особенно при больших дозах, соответствующих усредненной по объему концентрации кислорода 10^{21} (*а*) и 10^{20} $см^{-3}$ (*б*), приводило к тому, что спектры микрокатодолюминесценции отдельных участков оказывались различными. Об изменении локальной концентрации кислорода можно было судить по светимости в отраженных электронах. На рис. 4.18, *а* кривые *1* → *4*, снятые для разных участков одного и того же образца, соответствуют увеличению локальной концентрации кислорода. Отдельные спектры обнаруживают SAL-полосу вместо

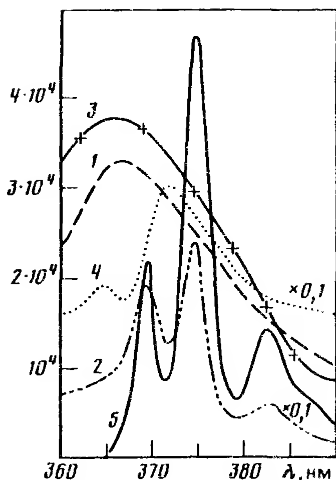
ожидаемой полосы ближних пар 420 нм. То же отмечается и для образца, спектры которого представлены на рис. 4.18, *б*.

Исследования в РЭМ больших скоплений кластеров в кристаллах, выращенных из расплава или термообработанных в парах цинка, показали, что выделения просматриваются в отраженных электронах как более темные на фоне светлой матрицы и поэтому могут быть обязаны только скоплениям со средним порядковым номером, меньшим, чем средний порядковый номер ZnS [368]. Таким образом, кластеры содержат кислород, а цинк может присутствовать в них лишь как сопутствующая примесь. Во многих случаях, когда отраженные электроны при съемке в РЭМ не обнаруживают SAL-центров, в свете катодолюминесценции в этих же кристаллах проявляются темные области размером ~1–10 мкм. По-видимому, из-за того, что размеры кислородсодержащих скоплений малы и состав их отличается от матрицы менее чем на 1%, выявляются они лишь в катодолюминесценции, которая характеризует бóльшие по размеру, чем скопления, поля деформаций вокруг кластеров (см. также далее рис. 5.1). Деформации в структуре, конечно, могут быть обязаны не только кластерам кислорода в виде SAL-центров, но и выделениям ZnO · S-фазы. Разделить эти два случая возможно при сопоставлении спектров катодолюминесценции и поглощения кристаллов. Рассмотрим в связи с этим особенности спектров ZnO · S-выделений в сульфиде цинка.

4.5. ПОЛОСЫ ОКСИДНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Определение растворенного кислорода по данным рентгеноструктурного анализа и общего количества кислорода в ZnS активационным или химическим анализом показало, что во многих случаях $[O]_{общ}$ превышает в 2–3 раза и более концентрацию растворенного кислорода $[O_S]$. Это предполагает возможность присутствия в ZnS выделений с повышенной концентрацией кислорода, в частности оксида цинка. Для выявления полос люминесценции ZnO в спектре ZnS мы исследовали область экситонного спектра оксида 370–380 нм [369, 370], а также более длинноволновую область краевого спектра ZnO [366, 367] и зеленую полосу, поскольку выделяющий в ZnS оксид обнаруживает это свечение [371].

Данные рентгеноструктурного и активационного анализа свидетельствуют о том, что большое количество избыточного над растворенным кислорода обнаруживается в некоторых монокристаллах, выращенных из расплава. На рис. 4.19 приведен спектр люминесценции такого кристалла в спектральной области, соответствующей экситонному спектру ZnO (кривая *1*). В нем наблюдается широкая полоса 360–380 нм (эта полоса не наблюдается у кристаллов, выращенных из паровой фазы в токе H_2S или методом транспортных реакций, а у образцов, выращенных перекристаллизацией в токе инертного газа, она промеряется не всегда). Полоса излучения 360–380 нм расплавного сфалерита может быть сложной, поскольку в той же области расположены A_3^p-компонента спектра кислородных центров, SAL-свечение и экситонные полосы ZnO, причем все полосы в сфалерите должны проявляться при избытке кислорода. Для ускорения процесса выделения из сульфида цинка фазы ZnO, образцы отжигались



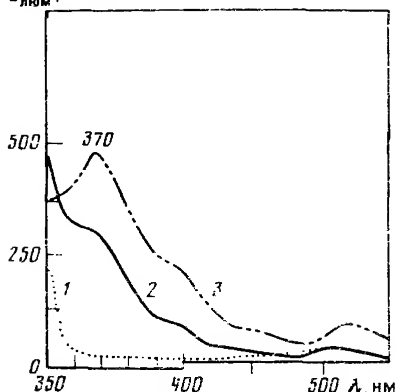


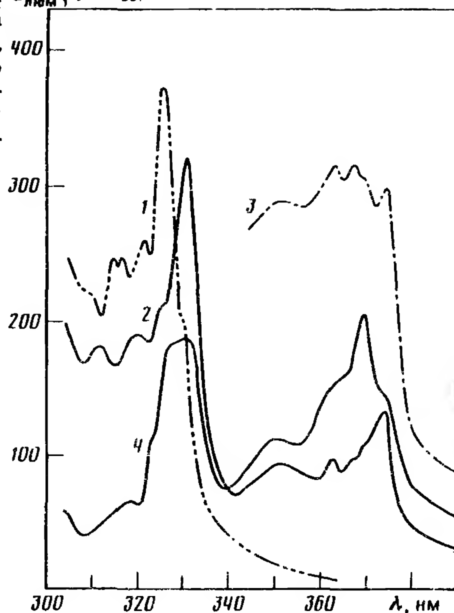
Рис. 4.19. Спектры катодолюминесценции при 80 К выращенного из расплава исходного монокристалла сульфида цинка (*1*); того же образца после термообработки (*2*); исходного монокристалла сфалерита, полученного гидротермальным методом (*3*); того же кристалла после отжига (*4*) и порошка оксида цинка (*5*)

Рис. 4.20. Спектры фотолюминесценции при 80 К порошков сульфида цинка II типа *1* – исходный порошок; *2* – порошок, отожженный при 1100 °С в вакууме ($10^{-1}-10^{-2}$ торр); *3* – порошок, отожженный при 1200 °С в вакууме ($10^{-1}-10^{-2}$ торр)

либо в вакууме, либо в парах сульфида цинка, серы и цинка с последующим медленным охлаждением. В результате отжига (во всех средах, кроме паров цинка) полоса 360–380 нм испытывала длинноволновый сдвиг и (в отдельных случаях) разрешалась на ряд компонент (кривая *2*) с максимумами при 369,3; 374,7; 383,4 нм. Эти полосы излучения совпадают со спектром катодолюминесценции порошка оксида цинка (кривая *5*). Поскольку условия отжига (особенно в парах серы) исключали возможность окисления образца, то появление узких полос экситонного спектра ZnO (см. рис. 4.4, *в*, кривая *2*) в катодолюминесценции расплавных сфалеритов обязано выделению оксида из объема исходного образца в результате отжига. На микрофотографиях неоднородности монокристаллов ZnS после отжига проявляются в свете катодолюминесценции (см. далее рис. 5.3).

Исследования были проведены и на богатых кислородом порошках ZnS. Для них были сняты спектры фотолюминесценции, так как свечение порошков в ультрафиолетовой области более интенсивное, чем у монокристаллов (рис. 4.20). Оказалось, что полоса в области 355–380 нм отсутствует и в спектрах излучения (рис. 4.20, кривая *1*), и в спектрах возбуждения фотолюминесценции порошков (рис. 4.21, кривая *1*), если условия приготовления образцов исключают присутствие кислорода. Однако если порошок ZnS отжечь в атмосфере, содержащей кислород, то в излучении его появляется полоса 370 нм (см. рис. 4.20, кривая *2*), интенсивность которой усиливается с увеличением времени или темпера-

Рис. 4.21. Спектры возбуждения зеленой полосы свечения исходного порошка сульфида цинка (*1*); того же порошка, окисленного в вакууме ~10^{-2} торр при 1100 °С (*2*); порошка оксида цинка (*3*) и шихты, используемой для выращивания монокристаллов сфалерита из расплава (*4*)



туры отжига (см. рис. 4.20, кривая *3*). Одновременно усиливается и зеленое свечение 520 нм, которое наблюдается у ZnO [46–50]. Спектр возбуждения зеленой полосы таких образцов (см. рис. 4.21, кривая *2*) имеет наряду с характерной для ZnS полосой 310–340 нм более длинноволновую и сложную по структуре полосу с максимумами 362,5; 366,7; 369,0; 374,0 нм. Положение их соответствует экситонным полосам ZnO в отражении [370] и возбуждении (см. рис. 4.21, кривая *3*). У порошков ZnS, полученных взрывным методом (см. рис. 4.1, *е*) и имеющих существенную разницу в величинах $[O]_{общ}$ и $[O_S]$ по данным анализов, полоса возбуждения в области экситонного спектра ZnO во много раз более интенсивна, чем коротковолновые компоненты возбуждения в области ультрафиолетового спектра сульфида цинка (рис. 4.21, кривая *4*).

Таким образом, эти опыты подтверждают присутствие ZnO в сульфиде цинка. В порошках ZnS полосы оксида могут появляться в результате окисления поверхности. Однако они не всегда снимаются травлением в уксусной кислоте и промеряются в спектрах отражения порошков как до, так и после травления. У монокристаллов ZnS полосы оксида наблюдаются в катодолюминесценции на свежих сколах и только для образцов с повышенным содержанием кислорода.

Для монокристаллов, выращенных гидротермальным щелочным синтезом, не удается добиться выделения спектра катодолюминесценции чистого оксида даже в результате высокотемпературных тренировок (см. рис. 4.19, кривая *4*). В области, соответствующей экситонному спектру ZnO, наблюдается полоса, максимум которой может смещаться от 362 до 367 нм для различных образцов и различных сколов одного кристалла. После отжига полоса 365 нм разделяется на две – 364,5 и 372 нм (см. рис. 4.19, кривая *4*). Коротковолновая из них может быть отнесена к спектру A_3^p-центров. Длинноволновая может определяться сформировавшейся дефектной фазой оксида, у которой экситонные полосы ZnO · S в катодолюминесценции не разрешаются. В спектрах поглощения (отражения) этих образцов экситонные полосы ZnO не промеряются, по-видимому, из-за малого количества и дефектности выделяющейся из ZnS оксидной фазы. В то же время дополнительный край поглощения ~350 нм в таких кристаллах,

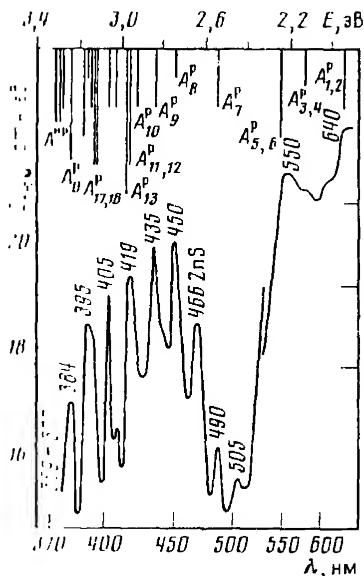
характеризующий присутствие A_3^p-центров, наблюдается как до, так и после термообработки.

Если кристаллизация ZnS происходит одновременно с ZnO, как это имеет место, например, в гидротермальных средах при больших концентрациях КОН, то образующийся оксид обнаруживает свечение не в области экситонного спектра ZnO 370 нм, а в более длинноволновой, спектрально совпадающей с SAL-полосой.

В решетке матрицы резкую границу между выделениями фазы ZnO · S и кластерами – SAL-центрами провести невозможно, она определяется, скорее, размерами кислородных скоплений. В частности, для монокристаллов гидротермального щелочного сфалерита известны условия перехода от кристаллизации ZnS к совместной кристаллизации ZnO и ZnS при увеличении концентрации КОН (см. рис. 1.4). Исследования микроструктуры и катодолюминесценции в РЭМ показали, что при увеличении концентрации щелочи в объеме монокристалла возникают включения. Рассмотрение таких кристаллов в поляризованном свете при скрещенных николях выявляет вторую фазу как двупреломляющую на фоне изотропной матрицы (см. рис. 3.9, *а*). Спектры включений имеют полосы в области 395–420 нм (см. рис. 3.8).

При совместной кристаллизации ZnO и ZnS возможно присутствие в ZnO серы. Сера, как известно [155], образует с ZnO ограниченные твердые растворы замещения с предельной растворимостью ~0,3 мол.% при 1200° С. При этом несомненно образование в ZnO изоэлектронных серных центров, на которых происходит релаксация электронных возбуждений. Они должны давать полосы в излучении. Сравнительно меньшая предельная растворимость ZnS в ZnO (по сравнению с ZnO в ZnS) при прочих одинаковых параметрах, таких, как разность эффективных радиусов и электроотрицательностей (см. табл. 3.1), свидетельствует о том, что S_O-центры должны сильнее искажать решетку ZnO и приводить к более глубоким процессам релаксации, нежели O_S-центры. Поэтому для них и энергию связи, характеризующую спектральное положение полос, можно ожидать несколько бо́льшую. В спектрах поглощения дополнительный край при 77 К отмечается для ZnO · S-системы при ~380 нм [155] (или 390 нм при 300 К). В этой же области спектра для образцов, облученных нейтронами, мы наблюдали узкую полосу катодолюминесценции 384 нм (рис. 4.22), которая усиливалась при активации ZnO серой в процессе облучения. Мы приняли ее за бесфононную для изолированных S_O-центров. Поскольку полоса поглощения свободного *А*-экситона ZnO расположена при 367,8 нм (77 К), то энергия релаксации на изолированных S_O-центрах с учетом стоксова сдвига (~20 мэВ) составляет ~0,12 эВ.

Для оценки возможного влияния S_O–S_O-центров на люминесценцию ZnS в более длинноволновой области мы провели ориентировочный расчет спектра катодолюминесценции серных центров A^p в системе ZnO · S (см. рис. 4.22, штрихдиаграмма). Расчет проведен по аналогии с расчетом энергий релаксации кислородных пар в структуре вюрцита с учетом стоксовых сдвигов и экспериментальных данных. На диаграмме рис. 4.22 приведены основные компоненты спектра, причем длина штрихов характеризует число эквивалентных или близких центров в структуре ZnO и может быть сопоставлена с относительной интенсивностью полос A^p без учета



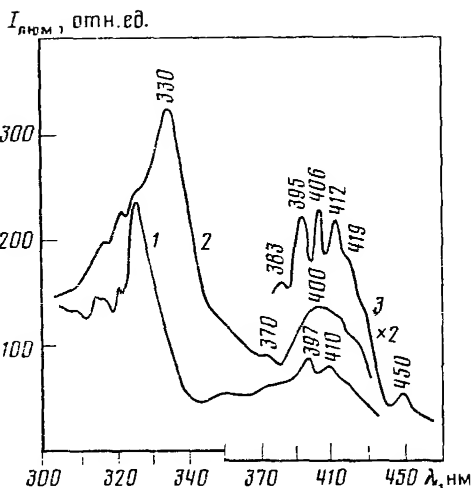


Рис. 4.22. Катодолюминесценция при 80 К (в области спектра ZnO·S) монокристалла сфалерита, облученного быстрыми нейтронами дозой 10^{19} см$^{-2}$ и штрихдиаграмма спектра люминесценции серных центров в ZnO·S рассчитанная по аналогии с ZnS·O

Рис. 4.23 Спектры возбуждения при 80 К зеленой (520 нм) фотолюминесценции гексагонального порошка ZnS·O, термообработанного в парах серы (*1*), вакууме (*2*) и парах цинка (*3*)

концентрационной зависимости. Расчет показывает возможность появления многолинейчатого спектра ZnO · S-выделений в излучении и поглощении сульфида цинка.

Сравнительно малая растворимость серы в ZnO, особенно при температурах выделения ZnO · S-фазы из сульфида цинка, предполагает образование предпочтительно изолированных центров и дальних пар, люминесценция которых соответствует ультрафиолетовой и синей области. По данным [371], введение в ZnO серы дает также зеленую люминесценцию (средние пары), а в работах [331, 332] отмечалась возможность возникновения в ZnS красного свечения, связанного с оксидными выделениями (ближние пары).

В случае дальних пар серы в ZnO · S (группа полос в области SAL-свечения ZnS · O) величина стоксовых сдвигов должна быть, по нашим данным, ~40–60 мэВ. Это отличает полосы дальних пар ZnO · S от SAL-излучения ZnS, которое приближается по своим характеристикам к излучению A_3^p $A_{1,2}^p$-состояний с большими стоксовыми сдвигами. Если образования в ZnS соответствуют SAL-центрам, то стоксовы сдвиги для них порядка 200–300 мэВ. Поэтому длинноволновый край дополнительного поглощения для SAL-центров сдвинут до 365–370 нм, а для S_O–S_O дальних пар край полосы поглощения соответствует 390 нм.

Экспериментально мы наблюдали структуру спектра ZnO · S при иссле-

довании спектров возбуждения ZnS (рис. 4.23), в котором оксид выделялся при медленном охлаждении, и в катодолюминесценции прокаленных в парах цинка монокристаллов ZnS с дислокациями. Кроме того, резко усиливается многолинейчатый спектр ZnO · S при нейтронной бомбардировке дозами $\geqslant 10^{19}$ $см^{-2}$, по-видимому, из-за собирания кислорода движущимися под воздействием нейтронных пучков дислокациями (см. рис. 4.10, *б* и 4.22). Пластическая деформация, которая также приводит к возникновению и движению дислокаций, усиливает свечение ZnO · S-фазы в области 450–640 нм (см. рис. 3.24 и разд. 5.3). Число полос спектра ZnO · S, которое наблюдается экспериментально, примерно соответствует предполагаемой модели. Таким образом, хотя строгий расчет спектра серы в ZnO в настоящее время затруднителен, предложенная интерпретация позволяет успешно объяснить возникновение свечения, связанного с этими центрами. Полученные данные объясняют сложную структуру спектров люминесценции, возбуждения и поглощения ZnS в области 384–640 нм, возникновение полос $A^{нр}$ в области 369–377 нм, наблюдаемое смещение края поглощения ZnO в длинноволновую сторону при введении серы [155] , а также изменение спектральной области свечения выделений ZnO · S в зависимости от содержания в них серы (см. разд. 5.3).

Глава 5

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

В реальных монокристаллах сульфида цинка, содержащих кислород, можно ожидать, что в излучении, помимо точечных центров, принимают участие различного рода скопления примеси на дислокациях или дефектах упаковки. Флуктуации состава твердого раствора также способны связывать возбужденные состояния и участвовать в рекомбинации [181]. Рассмотрим в связи с этим характер распределения и роль кислорода в люминесценции самоактивированных полученных разными методами монокристаллов ZnS, а также влияние некоторых гетеровалентных примесей на распределение кислорода в них.

5.1. ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Исследование природы спектров поглощения и излучения сульфида цинка, в частности введение новых представлений о спектре изоэлектронных центров кислорода в ZnS, позволяет использовать полученные данные для неразрушающего оптического контроля качества моно- и поликристаллов этого материала. Так, спектры отражения и поглощения дают однозначную информацию о присутствии и концентрации растворенного кислорода в узлах решетки сульфида цинка. У образцов 3CZnS, концентрация растворенного кислорода в которых $\geqslant$ 0,1 мол.%, наблюдается дополнительный длинноволновый край поглощения 335 нм при 80 К,

обусловленный изолированными O_S^--центрами. При концентрациях кислорода 0,3–0,6 мол.% возникает и усиливается поглощение в более длинноволновой области 335–350 нм, обязанное дальним O_S–O_S-парам. Появление дополнительного края поглощения в области 385–400 нм свидетельствует о наличии в ZnS выделений ZnO · S-фазы. Поскольку образование SAL-центров предшествует выделению оксидной фазы, возникновение SAL-полос катодолюминесценции 385–410 нм наряду с краем поглощения 365–370 нм свидетельствует о стадии предвыделения оксида. Растворение кислорода в объеме основной решетки 2*H*ZnS в концентрациях > 0,4 мол.% фиксируется количественно по длинноволновому смещению в спектре экситонных полос отражения (поглощения) или катодолюминесценции на основании исследованной нами зависимости $E_{экс} \sim [O_S]$, представленной на рис. 3.25. Влияние дефектов упаковки может быть учтено на основании исследований, описанных в разд. 2.4, согласно которым сдвиг экситонной *A*-полосы составляет $7 \cdot 10^{-4}$ эВ на 1% дефектов упаковки. Наиболее богатую информацию о присутствии и содержании кислорода дают спектры катодолюминесценции, поскольку структура их зависит от содержания в образцах этой примеси. Как показано в разд. 3.4 3.7, для сфалеритов с концентрацией кислорода 0,1 мол.% в спектрах катодолюминесценции при 80 К преобладает ярко выраженная A_0^p-серия полос с головной компонентой 335 нм, обязанная излучению на изолированных кислородных O_S-ловушках. Увеличение содержания растворенного кислорода до 0,2–0,3 мол.% приводит к резкому усилению интенсивности излучения на дальних парах O_S–O_S в области 340–346 нм. Дальнейший рост концентрации растворенного кислорода приводит к перераспределению интенсивности в пользу более длинноволновых компонент спектра излучения и к смещению максимума катодолюминесценции до 350 нм. Образцы со сравнительно малым исходным количеством протяженных структурных дефектов, будучи термообработанными в парах цинка, при увеличении концентрации растворенного кислорода выше 0,4 0,6 мол.% обнаруживают полосу 430 нм. Совместное присутствие A_0^p- и $A_{1,2}^p$-полос выявляет неоднородные образцы.

В связи с этим для полуколичественной оценки содержания кислорода в ZnS по низкотемпературным спектрам катодолюминесценции мы опробовали методику, основанную на анализе спектральных характеристик кислородных центров. Учитывались результаты замеров положения λ и полуширины Δλ экситонной $A^{нр}$-полосы по спектрам отражения при 77 К, а также положения максимумов λ при 80 К и интенсивности полос люминесценции. Приняты следующие обозначения: $I(A)$ – интенсивность экситонной *A*- или $A^{нр}$-полосы; $I(A_0^p)$ – интенсивность полосы релаксированных на изолированных атомах кислорода состояний; $I(A_j^p)$, $I(A_3^p)$, $I(A_{2,1}^p)$ – то же для состояний, релаксированных на дальних, средних и ближайших парах O_S–O_S атомов кислорода; *I*(ZnO) – интенсивность излучения оксида цинка или выделений ZnO · S-фазы.

Методика анализа спектров учитывала, что на интенсивность отдельных полос излучения изоэлектронных центров кислорода в ZnS может оказывать влияние не только общая концентрация кислорода, но и соотношение содержания изолированных атомов и, например, ближних пар (см. рис. 3.15), а также дефектность кристалла, увеличивающая безызлу-

чательную рекомбинацию. Поэтому для полуколичественной оценки содержания кислорода в кристаллах с разной степенью дефектности рассматривалось не только изменение интенсивности отдельных полос излучения $I(A)$, $I(A_0^p)$, $I(A_j^p)$, $I(ZnO)$, но и изменение относительной интенсивности полос кислородного спектра $I(A_0^p)/I(A)$, $I(A_j^p)/I(A)$ и т.п. Одновременно контролировалось качество кристаллов по интенсивности и полуширине экситонных полос, в частности A-экситона ($A^{нр}$-полосы), на основании представлений, развитых в работах [196, 197, 372, 373]. При изучении относительных интенсивностей $I(A_j^p)/I(A_0^p)$; $I(A_3^p)/I(A_0^p)$ и т.п. учитывалась особенность излучательной рекомбинации на изоэлектронных центрах, а именно увеличение вклада более длинноволновых составляющих кислородного спектра с ростом концентрации растворенного кислорода при одновременном ослаблении интенсивности высокоэнергетических компонентов (см. рис. 3.15).

5.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В НЕЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СФАЛЕРИТА

Для выявления характера распределения кислорода или мест локализации оксидных выделений в структуре сульфида цинка нами были исследованы спектры катодолюминесценции микроучастков кристаллов от 100 × 100 до 0,1 × 0,1 мкм в растровом электронном микроскопе. Система позволяла регистрировать излучение от 300 до 800 нм в интервале температур 100–300 К. Для уменьшения загрязнения поверхности образца при его охлаждении использовалась азотная ловушка в сочетании с сорбирующим материалом, помещенным в камеру образцов РЭМ. В модифицированном варианте [320] в РЭМ можно было наблюдать один и тот же участок поверхности образца в режиме вторичной эмиссии, в отраженных электронах или в катодолюминесценции (интегральном и монохроматическом излучении). Информация о топографии поверхности обеспечивает определение местоположения картины, наблюдаемой в КЛ. Для сравнения спектров катодолюминесценции различных образцов полученные спектры излучения пересчитывались к стандартным условиям. Энергию электронов можно было изменять от 5 до 50 кэВ и плотность тока в интервале 0,1–10 А · см$^{-2}$. Максимальная концентрация возбужденных центров в условиях съемки в РЭМ была порядка $1 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (см. разд. 3.7). Более точный расчет требует знания скорости поверхностной рекомбинации и диффузионной длины свободных носителей заряда.

Исследование монокристаллов сфалерита, выращенных из расплава и имеющих, согласно данным анализов, избыточный по отношению к растворенному кислород, показало, что они обнаруживают ряд макронарушений структуры. Однако электронно-микроскопические исследования в свете катодолюминесценции позволили установить, что основная масса избыточного кислорода в этих кристаллах собирается не на макронеоднородностях структуры, а в слоях в виде сегрегатов.

На рис. 5.1 приведены микрофотографии в свете катодолюминесценции сколов двух монокристаллов сфалерита с разным содержанием кислорода. Как видно из рисунка, для образца с малым содержанием кислорода свечение по всему объему равномерное (a). С увеличением содержа-

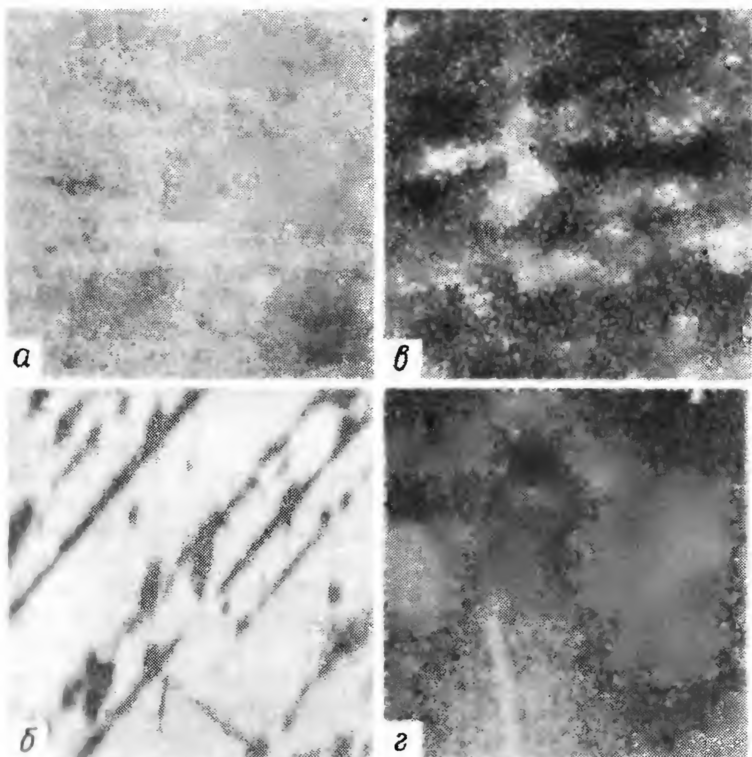


Рис. 5.1. Микрофотографии расплавных сфалеритов с общим содержанием кислорода 0,4 (*а*) и 1,8% (*б, в, г*), полученные в свете катодолюминесценции (*а, б, в*) и в отраженных электронах (*г*); увеличения – 550 (*а, б*) и 950 (*в, г*)

ния этой примеси отмечается слоистая неоднородность кристалла (*б, в*), причем в случае выделения $ZnO \cdot S$ слои имеют четкие границы (*б*). Слои параллельны плоскостям (111). В большинстве случаев границы слоев диффузные, а сплошность их может нарушаться (рис. 5.1,*в*). Контраст, наблюдаемый в свете катодолюминесценции (*в*), исчезает при съемке в отраженных электронах (*г*). Это может быть свидетельством того, что либо размеры скоплений кислорода малы, либо флуктуации состава в темных участках по сравнению со светлыми (*в*) менее 1%. Спектры катодолюминесценции тех же монокристаллов расплавного сфалерита представлены на рис. 5.2. С увеличением общего содержания кислорода в слитках происходит изменение спектра катодолюминесценции, которое свидетельствует об увеличении количества растворенного кислорода в образцах по мере роста $[O]_{общ}$. При этом усиливается полоса кислородного спектра A_3^p, а полосы дальних пар ослабевают по интенсивности (см. рис. 5.2, кривые *1* ⟶ *3*). Это особенно наглядно проявляется в спектрах микрокатодолюминесценции, исследованных при больших плотностях возбуждения, когда насыщение по интенсивности полос дальних пар A_j^p с увеличением в образцах $[O]_{общ}$ наблюдается при все меньших плотностях тока.

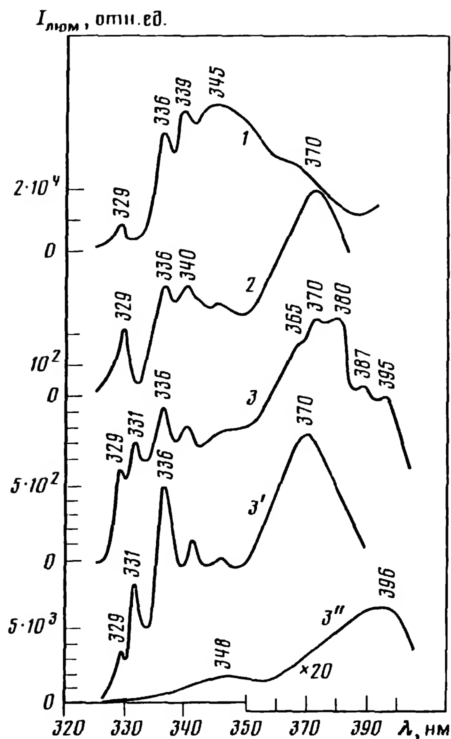


Рис. 5.2. Спектры при 100 К катодолюминесценции сфалерита с содержанием кислорода 0,4 (*1*); 0,9 (*2*); 1,9 мол.% (*3*) и микрокатодолюминесценции наиболее богатого кислородом образца в светлой (*3'*) и темной (*3''*) полосах

Исследование спектров микрокатодолюминесценции неоднородных участков образцов показало, что сравнительно большие светлые участки или полосы соответствуют сфалериту (см. рис. 5.2, кривая *3'*). Для них наблюдаются полосы $A_{3-1}^{нр}$, $A_0^р$, $A_3^р$. Для темных на рис. 5.1, *в* участков, как и для темных полос с диффузными границами, спектр микрокатодолюминесценции представлен преимущественно полосой с максимумом от 386 до 400 нм для разных участков (см. рис. 5.2, кривая *3''*). Эта люминесценция может быть обязана SAL-центрам и не сформировавшейся фазе оксида ZnO · S. Дополнительное поглощение таких кристаллов распространяется до 390–400 нм (80 К), что также может включать и поглощение SAL-центров, и ZnO · S-фазы (см. разд. 4.5). Оба состояния, по-видимому, сосуществуют в кристалле. Таким образом, данные электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что в монокристаллах сфалерита, выращенного из расплава с повышенным содержанием кислорода, имеют место флуктуации состава. Они объясняют и рассмотренные ранее спектры катодолюминесценции (см. рис. 3.5, кривые *4*, *5*), в которых одновременно проявляются полоса 336 нм, типичная для участков с малой концентрацией кислорода, и полосы 368, 380–400 нм, присущие сульфиду цинка, насыщенному кислородом, или ZnO · · S-фазе. Эти полосы соответствуют светлым и темным в катодолюминесценции (см. рис. 5.1,*в*) слоям расплавных сфалеритов. Переходные области между слоями сравнимы с толщиной самих слоев. Флуктуации состава характерны для монокристаллов A^2B^6, выращенных из легированных расплавов. Твердый раствор с флуктуациями состава можно считать однородным, так как флуктуации соответствуют эффекту ближнего расслоения. Флуктуации состава – метастабильные состояния, поэтому при старении возможен распад твердого раствора. Для расплавных сфалеритов, содержащих растворенный кислород в неравновесных концентрациях, процесс распада может привести к переходу от флуктуаций со сравнительно небольшими перегруппировками частиц в большом объеме к резким флуктуациям, но в ограниченном объеме. В результате этого процесса равновесные выделения ZnO образуются не в начале распада, а при пере-

ходе через ряд промежуточных состояний. Поскольку кислород существенно деформирует решетку сфалерита, то при распаде твердого раствора ZnS · O, согласно [374], выделения примеси должны иметь малые размеры, плоскую форму и когерентные границы. Упругие взаимодействия между выделениями, когда расстояние между ними сравнимо с их размерами, могут привести к упорядоченной в макрообъеме кристалла структуре слоистых упругих доменов. Расстояние между слоями определяется концентрацией примеси в кристалле, характером межфазных границ, структурой матрицы и выделений и т.д. [375]. При $[O]_{общ} \approx 2$ мол.% в расплавных сфалеритах наблюдается опалесценция, так как выделение фазы ZnO проходит уже в процессе охлаждения слитка после выращивания. Для монокристаллов, выращенных из паровой или газовой фазы, также характерно присутствие выделений оксида с отчетливой ориентацией, свидетельствующей о том, что выделения образовались в результате горячего старения [376]. Такая картина распределения примесей в ZnS наблюдалась в работе [377].

Процессы выделения кислорода из кристаллической решетки ZnS имеют очень много общего с выделением гексагонального SiO_2 из бездислокационных монокристаллов кремния [378–381]. Для сульфида цинка, как и для кремния, существенную роль в процессах распада твердого раствора ZnS–ZnO играют вакансии [374, 382–385]. В связи с этим рассмотрим влияние на макроструктуру твердого раствора ZnS · O термообработки при избытке компонентов соединения. На рис. 5.3 приведены микрофотографии монокристаллов сфалерита, выращенных из расплава и газовой фазы и термообработанных в расплаве серы (*в*) или цинка (*г*) при 750 °С, а также в парах серы (*а*) и цинка (*б*) при 1150 °С с последующей закалкой. Обращает на себя внимание существенно различное влияние отжига в цинке (*б, г*) по сравнению с серой (*а, в*). Для образцов, термообработанных с избытком серы, слоистая неоднородность усугубляется: образуются плоские выделения (см. рис. 5.3,*а, в*), слои становятся тоньше, а контраст между темными (напряженными) и светлыми областями усиливается. В отдельных дефектных местах кристалла обнаруживаются объемные ярко светящиеся выделения ZnO (см. рис. 5.3,*а*). Они просматриваются и в поляризованном свете на просвет в виде двупреломляющих вкраплений. Все эти факты являются также косвенным свидетельством того, что диффузия кислорода в ZnS, обогащенном серой, затруднена, так как быстрая диффузия этой примеси осуществляется по вакансиям серы [174, 284]. Не успевая выходить из кристалла, кислород скапливается внутри него на дефектах упаковки. Крайняя неоднородность монокристаллов ZnS после термообработки в сере не позволяет получить спектры микрокатодолюминесценции от отдельных темных или светлых слоев из-за малой их толщины. Поэтому на рис. 5.4,*а* приведены спектры, снятые для типичных "пестрых" областей таких кристаллов, включающих несколько различных по светимости в КЛ полос. Спектры регистрируют присутствие трех или четырех фаз: 3*C*ZnS · O; 2*H*ZnS · O и ZnO(ZnO · S). Гексагональная фаза 2*H*ZnS · O обнаруживается по экситонным полосам в спектрах катодолюминесценции (321,5 и 324,2 нм) и отражения (319,6 и 322,4 нм). Длинноволновые сдвиги полос отражения вюрцита свидетельствуют о легировании кислородом областей до $\geqslant 10^{20}$ $см^{-3}$ (см.

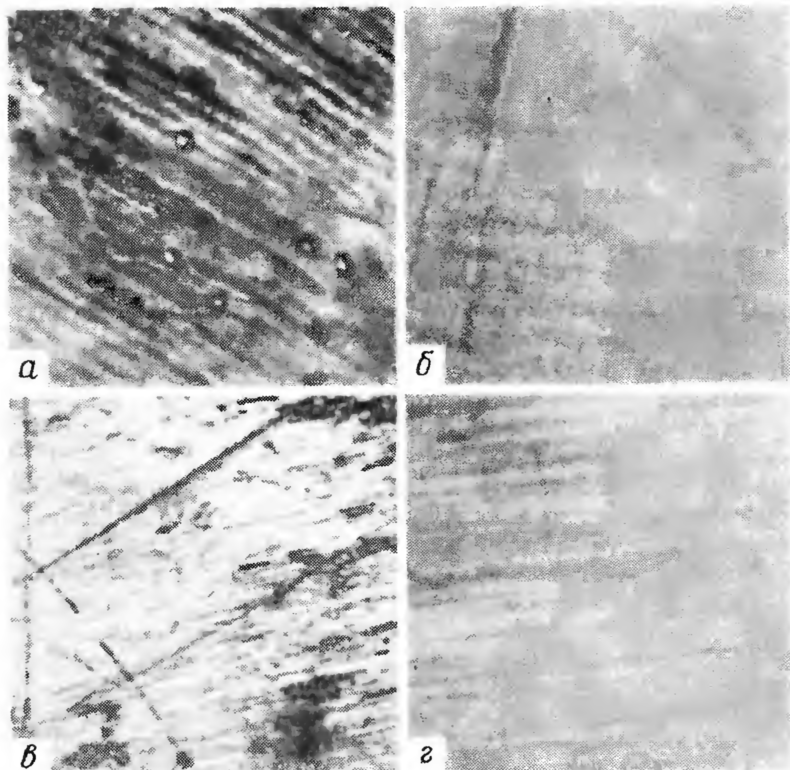


Рис. 5.3. Микрофотографии в свете катодолюминесценции $3C$ ZnS, выращенного из расплава (*а, б*) и газовой фазы (*в, г*), после термообработки с избытком серы (*а, в*) и цинка (*б, г*); увеличения – 300 (*а, г*) и 500 (*б, в*)

рис. 3.25). Таким образом, при выделении кислорода из пересыщенных твердых растворов ZnS · O в процессе холодного или горячего старения концентрация кислорода в области гексагональных дефектов упаковки, как правило, остается повышенной по сравнению с матрицей, и дефекты упаковки, следовательно, усугубляют неравномерность в распределении кислорода в ZnS. В спектрах катодолюминесценции таких участков, которые можно обнаружить по присутствию $A^{нр}$- и $A^{р}$-полос вюрцита, растет относительная интенсивность длинноволновых компонент спектра кислорода (см. рис. 5.4,*а*, кривая *2*). Кубическая фаза ZnS · O фиксируется по экситонной $A^{нр}$-полосе 327,5 нм в катодолюминесценции и 325,7 нм в отражении, по полосе $A_0^{р}$ 335 нм и по данным рентгеноструктурных исследований, регистрирующих наличие исключительно фазы $3C$ZnS · O. Полосы фазы ZnO · S наряду с экситонными полосами оксида проявляются в катодолюминесценции как для областей выделений ZnO на макродефектах структуры, так и для типичных "пестрых" областей матрицы. Последнее свидетельствует о том, что распад системы ZnS · O с выделением оксида идет по всему объему, по-видимому, на дефектах упаковки или с образованием новых структурных дефектов

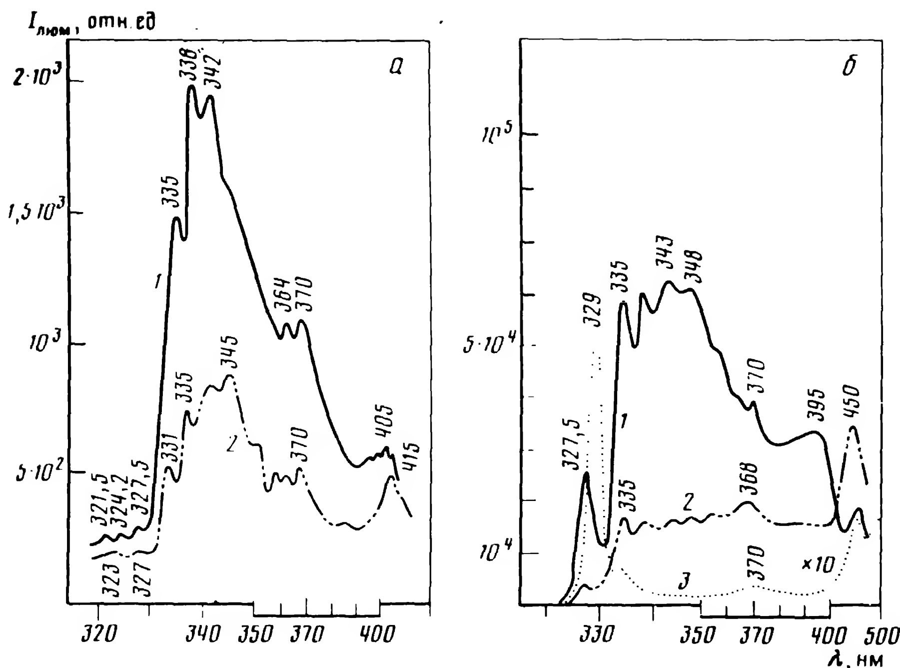


Рис. 5.4. Спектры микрокатодолюминесценции при 100 K расплавного сфалерита, термообработанного в парах серы (*а*) и цинка (*б*) для светлых в КЛ полос или более светлых участков (*1*) и для темных (*2*) (для сравнения на рис. 5.4, *б* (*3*) приведен спектр газофазного сфалерита, прогретого в расплаве цинка 750 °С 50 ч)

вблизи выделений [378–381]. Действительно, концентрация дефектов упаковки, судя по спектральному положению экситонных полос отражения 3*C*ZnS · O, после термообработки в сере увеличивается от 5–8 (в исходных образцах) до 11–15% [269]. Содержание кислорода в матрице 3*C*ZnS · O после термообработки в сере порядка 10^{19} $см^{-3}$ (по спектрам). Аналогичные результаты мы получали и при прокалке в парах серы политипа 4*H*ZnS. При 30-часовой выдержке в парах серы при 1050 °С формируются выделения по всему объему кристалла. Наличие этих выделений (темные в катодолюминесценции) в объеме политипов является, на наш взгляд, основной причиной сохранения метастабильной при 300 K [227] 4*H*-структуры этих кристаллов (см. разд. 2.3). Наряду с этим для кристаллов, прокаленных в аналогичных условиях в парах цинка и не имеющих оксидных выделений, фазовый переход 4*H* → 3*C* происходит при охлаждении во всех случаях [16, 19].

Рассмотрим макроструктуру монокристаллов сфалерита, прокаленных с избытком цинка. В этом случае слоистая неоднородность в распределении кислорода исходных кристаллов (см. рис. 5.3,*б*, *г*) частично выравнивается, что свидетельствует о гомогенизации системы. Ускоренная диффузия кислорода по вакансиям серы в образцах ZnS, полученных при избытке цинка, способствует усреднению состава и растворению имеющихся в исходных кристаллах сегрегатов кислорода. При этом снимаются

напряжения вблизи сегрегатов, а на микрофотографиях в свете катодолюминесценции и в отраженных электронах исчезают темные участки (см. рис. 5.1,*в*). Общее содержание кислорода может уменьшаться в результате прокалки монокристаллов ZnS с избытком цинка, поскольку температура отжига меньше, чем температура роста, но концентрация растворенного кислорода в узлах решетки ZnS (по сравнению с исходными образцами, выращенными в нейтральных средах и прошедшими старение), возрастает (см. разд. 1.4). В спектрах это сопровождается усилением всех полос кислородного A^{p}-спектра (см. рис. 5.4,*б*, кривая *1*). Сегрегаты кислорода, если такие сохраняются в отдельных участках кристаллов, прокаленных с избытком цинка, содержат меньше серы – для них характерно более коротковолновое положение полосы в области 390–420 нм, чем для ZnS · S (рис. 5.4,*а*).

Исследование микрокатодолюминесценции областей неоднородностей кристаллов ZnS · Zn (в свете катодолюминесценции темные участки) показало, что они мало отличаются по составу от матрицы, но, по-видимому, обогащены цинком. Присутствие избытка цинка в этих областях своеобразно меняет спектр излучения (см. рис. 5.4,*б*, кривая *2*): увеличивается относительный вклад длинноволновых полос A^{p}, в частности относительная интенсивность длинноволновой A_3^{p}-компоненты 368 нм. Полосы выделений ZnO · S не типичны. Для образца сфалерита, прогретого длительно в расплаве цинка, спектр КЛ представлен на рис. 5.4,*б* кривой *3*. Как видно из рисунка, свечение, обусловленное A^{p}-состояниями, для такого образца ослаблено (отмечаются только слабые полосы A_3^{p} 370 и $A_{1,2}^{p}$ 430 нм). Превалирует полоса нерелаксированных состояний $A_{3\,(1,2)}$. Такие спектры характерны для сравнительно гомогенных и чистых по кислороду кристаллов ZnS, в которых проявляются только полосы средних и ближних пар на дислокациях.

5.3. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Для сульфида цинка в форме как сфалерита, так и вюрцита характерно образование под нагрузкой в пределах пластической деформации различного типа электрически активных дислокаций [386, 387]. В частности, в плоскостях плотнейшей упаковки генерируются все полярные относительно решетки 30-, 60- и 90-градусные дислокации Шокли, которые имеют оборванные связи акцепторного S(β) или донорного Zn(α) типа. Согласно [388], заряд на оборванных связях экстраплоскостей цинка и серы может достигать $Zn^{0,9+}$ и $S^{0,9}$. Электрические поля, создаваемые дислокациями в области ядра дислокации (~1 нм) или радиуса ее взаимодействия (~4–5 нм), достигают 10^6–10^7 В/см [389]. Минимальная плотность дислокаций в лучших выращиваемых в настоящее время расплавных сфалеритах составляет 10^3 см$^{-2}$. Однако она может быть увеличена на 5–6 порядков пластической деформацией [389]. При этом возникают заряженные дислокации, которые движутся через кристалл. Благодаря противоположному знаку деформаций и заряда α- и β-дислокации движутся в разные стороны, не компенсируя друг друга. В результате кристалл под нагрузкой генерирует электрический ток. После снятия деформации

плотность дислокаций соответствует уровню нагружения, достигая максимальной величины 10^7–10^9 см$^{-2}$ при степени деформации ϵ = 10–18% [390–393].

Нами было изучено влияние дислокаций на поведение кислорода в решетке монокристаллов ZnS, выращенных из расплава. Мы предполагали, что при большой степени пластической деформации (~20%), когда решетка сфалерита освобождается от дефектов упаковки, а плотность дислокаций максимальна, наиболее отчетливо могут выявляться эффекты дислокационной природы. Были исследованы выращенные из расплава микродвойники сфалерита, монокристаллы 4*H*-модификации, полученные термообработкой, а также образцы 6*H*ZnS · Al · Ag. Образцы для деформации вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов 2×2×4 мм, шлифовались и полировались по классу обработки 7. Введение дислокаций производилось по методике, описанной в [17]. Скорость деформации (1–5) · 10^{-4} с$^{-1}$ была в экспериментах постоянной, а степень деформации ϵ принимала значения 10 и 20%. Поскольку в микродвойниковых и политипных монокристаллах ZnS, выращенных из расплава, наличие плоскостей двойникования затрудняет движение дислокаций во всех плоскостях (111), кроме выделенной двойникованием, то дислокации вводились скольжением именно в этой базисной плоскости [397, 242, 394].

На рис. 5.5, *а* приведены спектры катодолюминесценции при 80 К микродвойника сфалерита, подвергнутого деформации. Спектры анализировались по методике, описанной в разд. 5.1. Как видно из рисунка, при деформации ϵ = 10% во всем интервале длин волн 320–700 нм возрастает излучение. Это связано, очевидно, с уменьшением числа центров безызлучательной рекомбинации. Наряду с этим анализ относительной интенсивности полос свидетельствует об увеличении концентрации растворенного кислорода, т.е. кислородных центров захвата возбуждений. По-видимому, кислород переходит в решетку кристалла из мест его скопления. Этому способствует ликвидация при приложении деформации дефектов упаковки и повышение плотности дислокаций.

Подтверждением является усиление дополнительного поглощения 340–350 нм (77 К) деформированных на 10% образцов (наряду с имеющимся и в исходных кристаллах дополнительным краем поглощения 335 нм). Одновременно усиливается люминесценция в области ~390 нм, характерная для скоплений кислорода.

При ϵ = 20% имеет место разгорание серии полос A_0^p и спектр кл свидетельствует о неоднородности кристалла. Решетка сфалерита, продеформированного на 20%, практически лишена дефектов упаковки. Это позволяет оценить по спектральному положению экситонных полос отражения концентрацию растворенного кислорода в таких образцах (7 · 10^{18} – 10^{19} см$^{-3}$). Достаточно интенсивное в недеформированных образцах при таких концентрациях свечение кислородных O_S–O_S-центров в области 340–350 нм в деформированных на 20% образцах ослабляется (см. рис. 5.5, *а*).

Это связано и с исчезновением дефектов упаковки, благоприятствующих образованию в ZnS дальних O_S–O_S-пар. Спектры поглощения и отражения деформированных на 20% образцов свидетельствуют о возникновении дополнительного поглощения ZnO · S в области 365–375 нм.

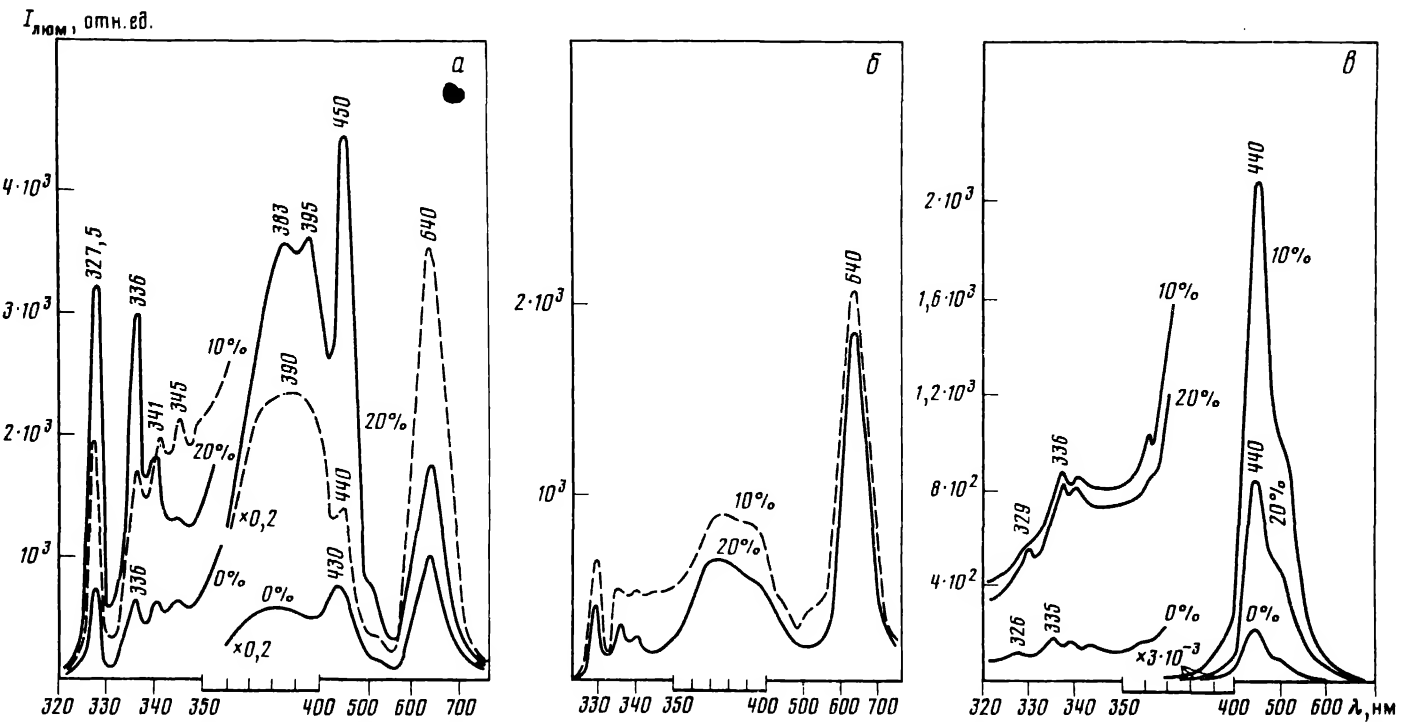


Рис. 5.5. Спектры катодолюминесценции при 80 К поверхности микродвойника сфалерита 3*C* ZnS (*а*) и центральной части его объема (*б*), а также монокристалла 6*H* ZnS·Al·Ag (*в*), подвергнутых пластической деформации от 0 до 20%

Для деформированных кристаллов при $\epsilon = 10\%$ характерно усиление красной 640 нм, а при $\epsilon = 20\%$ – появление интенсивной синей полосы 450 нм в катодолюминесценции, не наблюдающейся у исходных образцов микродвойникового сфалерита (см. рис. 5.5, *а*). Структура спектров катодолюминесценции поверхностных слоев таких образцов позволяет предположить, что на движущихся дислокациях формируется $ZnO \cdot S$-фаза (см. рис. 4.22). При этом вклад компонент спектра $ZnO \cdot S$ в области 383–395, 450 или 640 нм зависит от количества кислорода (и серы), собранного дислокацией.

Пластическая деформация образцов $4HZnS$ в целом влияет на их спектры так же, как и деформация $3CZnS$ (см. разд. 3.8). Усиливаются и испытывают длинноволновое смещение полосы кислородного спектра A^p, активируется серой ZnO – в результате усиливается красное, зеленое и синее свечение (см. рис. 3.24). В ряде случаев перестройка структуры из политипной формы в сфалерит с дефектами упаковки при малых степенях деформации вызывает уширение экситонных полос в отражении, что связано, по-видимому, с предельным легированием кубической структуры сульфида цинка кислородом, первоначально растворенным в терпимой к присутствию примесей гексагональной решетке (см. рис. 3.25). По величине сдвигов экситонных полос концентрация растворенного кислорода в таких кристаллах порядка 10^{20} $см^{-3}$.

Последующее увеличение степени деформации ($> 10\%$) сужает экситонные полосы в отражении. Судя по спектрам катодолюминесценции (см. рис. 3.24), увеличение количества растворенного в ZnS кислорода приводит к длинноволновому смещению $A^{нр}$-полосы, а число кислородных центров в ZnS уменьшается (см. рис. 3.24, кривая *3*). В спектре $ZnO \cdot S$ возрастает более чем на 2 порядка интенсивность полосы 450 нм при ослаблении других полос серных изоцентров в ZnO (см. рис. 4.22). Как правило, резкое усиление синей полосы 450 нм в таких образцах предшествует хрупкому разрушению кристалла под нагрузкой при $\epsilon \leqslant 20\%$.

Рассмотрение изображения в свете катодолюминесценции деформированных образцов позволяет получить некоторую дополнительную информацию о структурных изменениях ZnS с увеличением плотности дислокаций. На рис. 5.6 приведены эти данные для микродвойника сфалерита, спектры катодолюминесценции которого изображены на рис. 5.5, *а, б*. В исходном образце (см. рис. 5.6, *а*) видна характерная полосчатость, обязанная неравномерному распределению кислорода и дефектам упаковки в ZnS. При малых деформациях (рис. 5,6, *б*) резко усиливается слоистая неоднородность кристалла, которая хорошо проявляется и в отраженных электронах (крайние участки на рис. 5.6, *б*). При степени деформации $\epsilon \sim 18\%$ формируется однородный образец кубической модификации. Согласно изображениям в свете катодолюминесценции уже при деформациях $\epsilon > 10\%$ нарушается в отдельных местах сплошность слоев, разных по интенсивности свечения в катодолюминесценции. Это наиболее отчетливо проявляется в режиме отраженных электронов $\epsilon = 20\%$ (см. рис. 5.6, *в*). В кристалле с высокой плотностью дислокаций полностью нарушается первоначальное неоднородное слоистое распределение кислорода, который теперь локализуется исключительно в области дислокаций (см. рис. 5.6, *г*).

Полученные результаты имеют много общего с исследованиями поведе-

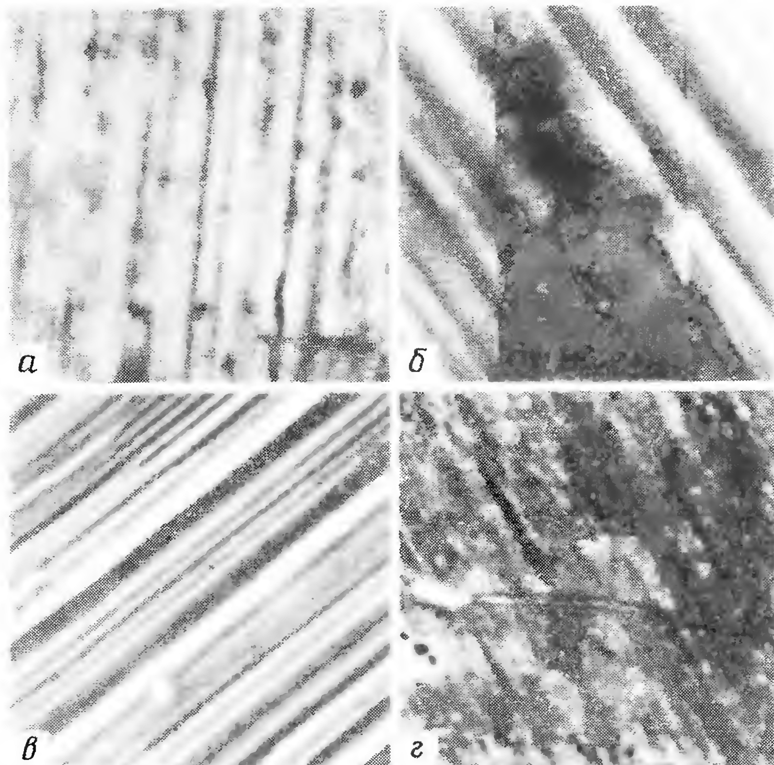


Рис. 5.6. Электронно-микроскопические изображения микродвойника сфалерита, исходного (*а*), деформированного на 10% (*б*) и 20% (*в, г*), полученные в свете катодолюминесценции (*а, б* – центральная часть, *г*) и в режиме отраженных электронов (*б* – края, *в*); увеличения – 700 (*а*), 3000 (*б*), 2000 (*в*), 600 (*г*)

ния примесей, в том числе кислорода, в пластически деформированных монокристаллах кремния и германия. В частности, в работах [395, 396] было обнаружено локальное повышение концентрации примесей в результате собирания их движущимися дислокациями. Собранные движущейся дислокацией примеси перераспределяются в пройденной ею области и объединяются в комплексы, которые отстают от дислокации при ее движении. Решающую роль в образовании комплексов, как оказалось, играют не вакансии или электрически активные примеси, а кислород.

Сопоставление всех экспериментальных фактов позволяет заключить, что введение дислокаций в ZnS способствует при малых степенях деформаций растворению кислорода в матрице и увеличению количества кислородных центров. При большой плотности дислокаций ($\epsilon > 10\%$) и достаточном количестве кислорода в исходных образцах образуется ZnO · S-фаза. Наибольшее количество этой фазы, по-видимому, скапливается на границах светлых и темных слоев, так как интенсивность их катодолюминесценции, определяемой полосой 640 нм, наибольшая (см. рис. 5.6, *б* – центр).

Результаты исследования в РЭМ монокристаллов ZnS, подвергнутых

пластической деформации, показали, что распределение кислородных сегрегатов или $ZnO \cdot S$-фазы в объеме матрицы очень мелкодисперсно. Практически на любом участке свежего скола центральной части объема наблюдаются спектры типа изображенных на рис. 5.6, *б* для $\epsilon = 10$ и 20%. Согласно этим спектрам, в решетке ZnS (с высокой плотностью дислокаций 10^7–10^9 $см^{-2}$) одновременно присутствуют фазы $ZnO \cdot S$ и $ZnS \cdot O$. При этом кислородные полосы A_3^p–A_1^p ZnS перекрываются спектрально с полосами дальних пар S_O–S_O в $ZnO \cdot S$-фазе. Возбуждение $ZnO \cdot S$-фазы возможно за счет реабсорбции излучения кислородных центров ZnS в области 370–430 нм. Передача энергии возбуждения от дальних S_O–S_O-пар к более глубоким $A_{1,2}$-центрам в структуре $ZnO \cdot S$ приводит к тому, что в спектрах катодолюминесценции ZnS преобладает красное свечение.

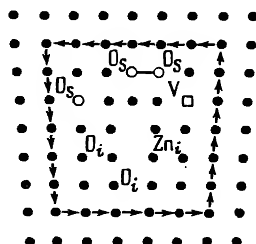


Рис. 5.7. Распределение собственных точечных дефектов и атомов кислорода в поле краевой дислокации

Механизм образования оксида на краевых дислокациях можно представить следующим образом. Первоначально сегрегация кислорода на дислокации возможна в области сжатия деформационного поля дислокации — в виде O_S- или O_S–O_S-центров, а в области растяжения — в виде O_i-дефектов (рис. 5.7). Скопления их могут давать SAL-центры. Последующему образованию $ZnO \cdot S$-фазы способствует то обстоятельство, что фазовый переход $ZnS \cdot O_{SAL} \rightarrow ZnO \cdot S$ превращает сильно искаженную решетку в структуру с меньшими деформациями. Действительно, энергия связи и стоксов сдвиг для изоэлектронных центров, искажающих структуру, уменьшается у дальних S_O–S_O-пар по сравнению с SAL-центрами (или близкими O_S–O_S-парами). Образующаяся $ZnO \cdot S$-фаза более стабильна в области деформаций растяжения дислокации, так как S_O–S_O-центры компенсируют эти деформации. Переход $ZnO \cdot S$-фазы в область растяжения поля дислокации очень вероятен в результате скопления на дислокации вакансий, что приведет к переползанию ее (см. схему рис. 5.7). Таким образом, на краевых дислокациях в ZnS удачно сосуществуют $ZnO \cdot S$-фаза, стабильная в области растяжения, и $ZnS \cdot O$-фаза, стабильная в области сжатия. Это, по-видимому, и является причиной неоднородности распределения кислорода в монокристаллах сульфида цинка.

Интересно отметить, что в присутствии алюминия в ZnS дислокации не способны столь эффективно собирать кислород даже при их движении через кристалл в процессе пластической деформации. На рис. 5.5, *в*, в частности, представлены спектры одного из таких кристаллов $6H ZnS \cdot Al \cdot Ag$. При деформации такого образца спектр кислородных изоцентров не нарушается, хотя свечение в области 339–350 нм несколько ослабляется. Кроме синей активаторной полосы новых полос люминесценции, присущих

ZnO · S-спектру (см. рис. 4.22), также не возникает. Рассмотрение сколов таких образцов в РЭМ показывает, что слоистая неоднородность первоначального распределения примеси в целом не нарушается. Тонкая слоистость неоднородного распределения примеси сохраняется и для кристаллов, деформированных на 20%. На таких образцах хорошо наблюдается изгиб плоскостей (111), предсказанный в работе [250] как результат различной скорости движения дислокаций разного знака в плоскостях скольжения. Все эти факты позволяют заключить, что в присутствии алюминия кислород в ZnS связан в комплексы.

5.4. ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СФАЛЕРИТОВ

Кубический сульфид цинка является одним из наиболее перспективных материалов для приборов малоинерционного управления когерентными световыми потоками, основанных на линейном электрооптическом эффекте. При выращивании на затравках гидротермальным методом можно получать монокристаллы сфалерита больших размеров. В кислых средах в настоящее время выращивают сфалериты размером 15×20×40 мм. Щелочные кристаллы растут меньших размеров, поскольку в щелочной среде сравнительно легко нарушается плоский фронт кристаллизации. Следовало ожидать существенных преимуществ гидротермальной технологии [397, 398] при выращивании изотропных сфалеритов, поскольку низкие температуры роста 350–400 °С и большие пересыщения в гидротермальных средах должны способствовать получению монокристаллов с малой равновесной концентрацией точечных дефектов, а также дефектов упаковки и дислокаций. Однако гидротермальные сфалериты, полученные как в кислых, так и в щелочных средах, часто неоднородны и могут обладать заметной анизотропией.

Исследования [176] показали присутствие в гидротермальных кристаллах повышенных количеств кислорода, поэтому можно было предполагать, что оптическая анизотропия их связана с присутствием кислорода и неравномерным распределением неконтролируемых примесей. Для уточнения этого обстоятельства и изучения природы неоднородностей гидротермальных сфалеритов была предпринята локальная съемка спектров катодолюминесценции в РЭМ при возбуждении электронным зондом диаметром 500–1000 Å.

Кислые сфалериты. Сфалериты, выращенные в кислых средах, обнаруживают очень интенсивное экситонное излучение (рис. 5.8). Спектры отражения свидетельствуют о высоком совершенстве этих кристаллов. Экситонная *A*-полоса их 326,7 нм имеет полуширину 0,5 нм. При больших уровнях возбуждения в РЭМ спектр в этой области усложняется (см. разд. 2.2).

Кислородный спектр A^p кислых сфалеритов представлен группой перекрывающихся полос в областях 335–360 и 410–415 нм (см. рис. 5.8, *а*). Для них отсутствуют, как правило, полосы A^p, обусловленные средними O_S -O_S-парами, ослаблены также по относительной интенсивности I/I_A полосы A_0^p-серии по сравнению с кислородным спектром щелочных кристаллов. Можно полагать поэтому, что основная часть кислорода в этих крис-

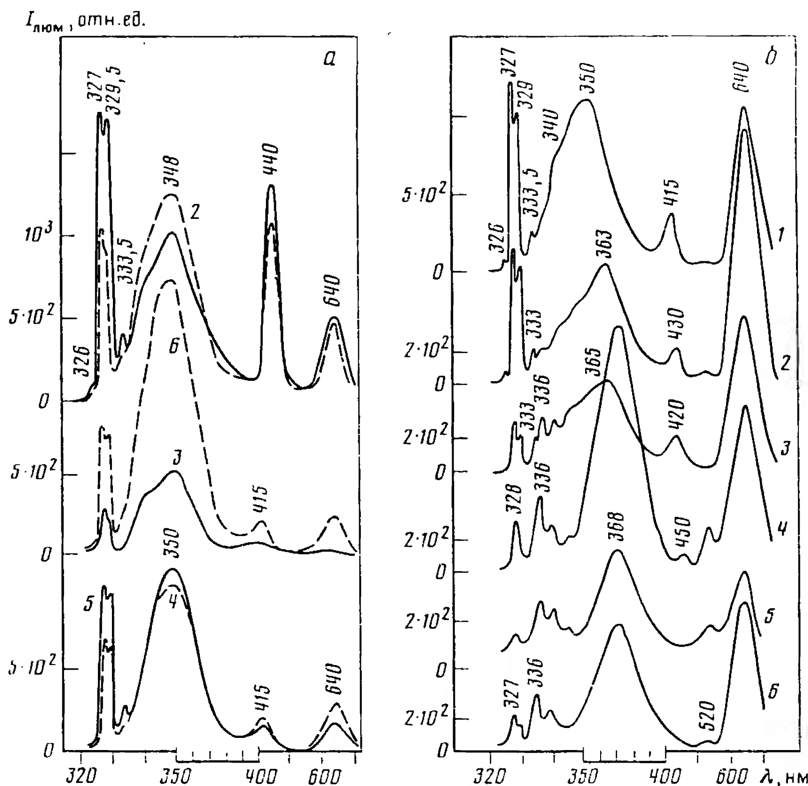


Рис. 5.8. Спектры микрокатодолюминесценции при 100 К кислого (*а*) и щелочного (*б*) сфалерита для различных зон роста

а: *1* – участок средней светимости в затравке, *2* – яркая полоса затравки, *3* – зона регенерации, *4* – наросший слой вблизи зоны регенерации; *5* – монокристалл в области установившегося роста, *6* – яркие неоднородности зоны регенерации; *б*: *1* – кислая затравка, *2* – область зоны регенерации, примыкающая непосредственно к затравке, *3* – зона регенерации, *4* – середина наросшего слоя, *5* – наросший слой в зоне столбчатой кристаллизации, *6* – светлая область, окаймляющая пустоты в зоне столбчатой кристаллизации

таллах, обнаруживаемая нейтронно-активационным анализом в количестве 0,4–0,6 мол. %, обязана включениям H_3PO_4, а концентрация растворенного в решетке сфалерита кислорода, судя по спектрам, невелика и составляет ~ 10^{18} см$^{-3}$ для лучших образцов. Меньшему захвату кислорода в кислых средах способствуют восстановительные условия, поскольку процесс протекает при повышенных давлениях сероводорода (~500 атм), образующегося при растворении сульфида цинка в H_3PO_4. Несмотря на это, кислые сфалериты часто напряжены и оптически неоднородны по объему, хотя и в меньшей степени, чем щелочные кристаллы. Напряженные кристаллы обычно имеют интенсивную синюю 410–415 нм полосу, которая усиливается вблизи неоднородностей, а для ненапряженных участков интенсивность этой полосы мала. Полосу 410 нм можно объяснить присутствием скоплений кислорода на несовершенствах структуры.

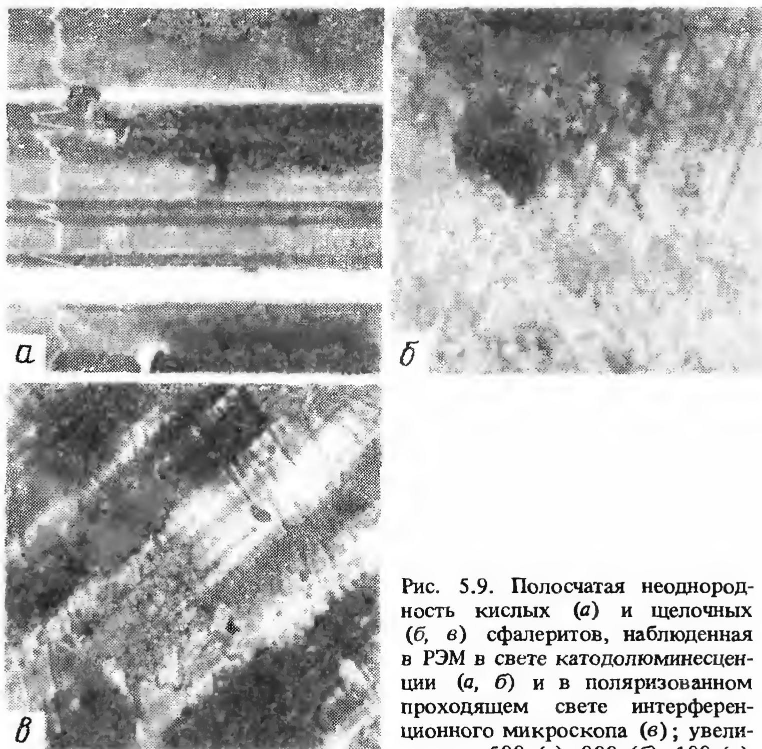


Рис. 5.9. Полосчатая неоднородность кислых (*а*) и щелочных (*б*, *в*) сфалеритов, наблюденная в РЭМ в свете катодолюминесценции (*а*, *б*) и в поляризованном проходящем свете интерференционного микроскопа (*в*); увеличения – 500 (*а*), 900 (*б*), 100 (*в*)

В связи с этим интересно отметить, что в кислых кристаллах под микроскопом обнаруживается множество областей неоднородности, которые при травлении вскрываются, образуя каверны. Сколы кислых кристаллов обнаруживают под воздействием электронного пучка РЭМ очень равномерное и яркое свечение матрицы, хотя в отдельных местах ее могут наблюдаться крупные неоднородности. Для некоторых участков кристаллов отмечается резко выраженная полосчатость (рис. 5.9, *а*), причем ширина полос весьма различна: от 1 до 10–20 мкм. Ориентация полос соответствует плоскостям (111). Просматриваются также макродефекты произвольной формы, отличающиеся от матрицы по интенсивности катодолюминесценции; в редких случаях наблюдаются выделения, преимущественно вытянутые вдоль плоскостей (111).

Рассмотрим изменения спектров катодолюминесценции по зонам роста кислого сфалерита (см. рис. 5.8, *а*). Кривые *1* и *2* характеризуют спектр затравки, который, как видно из рисунка, имеет повышенную интенсивность экситонного излучения. Наращивание монокристалла на затравке в гидротермальной среде начинается с формирования переходного слоя – зоны регенерации. На изображениях в свете катодолюминесценции зона регенерации выглядит темной и может иметь неоднородности. Спектр ее соответствует кривой *3* рис. 5.8, *а*. Все полосы излучения уменьшаются по интенсивности. Анализ относительной интенсивности отдельных полос по-

казывает, что при росте в кислой среде по мере перехода к зоне регенерации увеличивается относительный вклад кислородного свечения $A^{р}$ в краевой области 340–355 нм, а доля $A^{нр}$-излучения уменьшается. Последующее наращивание кристалла восстанавливает первоначальную интенсивность экситонной полосы и постепенно уменьшает интенсивность свечения в краевой области (см. рис. 5.8, *а*, кривые *4, 5*). Спектры яркосветящихся в катодолюминесценции неоднородностей в зоне регенерации представлены кривой *6* рис. 5.8, *а*. Восстановительная атмосфера из-за повышенных давлений H_2S способствует как возникновению в кислых кристаллах собственных точечных дефектов, с которыми связаны центры краевого ДА-свечения, так и неравномерному распределению в них кислорода. Остальные неконтролируемые примеси так же, как и кислород, могут быть распределены неравномерно, но они в исследуемой области краевого спектра при 100 К не выявляются. При комнатной же температуре различие светлых и темных участков (полос) кристалла проявляется и в видимом свечении. При этой температуре контраст в области неоднородностей кислых сфалеритов в свете катодолюминесценции обязан в основном изменению интенсивности синей 450 нм полосы, которая, по-видимому, в самоактивированном ZnS обязана ZnO · S-выделениям (см. рис. 4.22) на дислокациях. Полоса 640 нм в спектрах кислых сфалеритов относительно слабая, и появление ее в различных кристаллах не подчиняется строгой закономерности.

Щелочные сфалериты. В отличие от кислых сред скорость роста кристаллов ZnS в растворах KOH несколько ниже и имеет тенденцию к уменьшению в процессе роста. При этом нарушается плоский фронт кристаллизации и процесс завершается образованием зоны столбчатой кристаллизации. Интересно было проследить с использованием съемки локальной катодолюминесценции за процессом формирования щелочного кристалла и выяснить причину нарушения процесса кристаллизации. Как показали исследования в РЭМ, сколы щелочных сфалеритов в свете катодолюминесценции более темные, чем кислых, и сравнительно однородные, хотя те же образцы в проходящем поляризованном свете обнаруживают анизотропию и полосчатую неоднородность (см. рис. 5.9, *в*). В свете катодолюминесценции только вблизи несовершенств объема щелочных сфалеритов удается обнаружить такого же рода полосчатость (см. рис. 5.9, *б*), причем полосы соответствуют трем системам плоскостей (111), выходящим на поверхность сколов (110). Толщина отдельных полос не превышает 1 мкм, а контраст изображения в свете катодолюминесценции слабый, что свидетельствует о малых флуктуациях состава в слоях.

На рис. 5.10, *а* приведены спектры образцов, выращенных при 360–380 °С в щелочных растворах KOH на кислых затравках в направлениях [111] и [100]. Спектры их типичны для щелочных сфалеритов и представлены сравнительно слабой (по отношению к кислым сфалеритам) экситонной $A^{нр}$-полосой 327,5 нм, а также полосами кислородного спектра $A^{р}_{0}$ 330 нм (с серией фононных повторов) и $A^{р}_{3}$ 368 нм. Характерно отсутствие группы полос краевого свечения 340–350 нм при наличии интенсивной полосы $A^{р}_{3}$ 368 нм. Все это может быть свидетельством большой концентрации растворенного кислорода в щелочных сфалеритах, когда реализуется связь O_S-O_S на парах третьей координационной сферы. Дей-

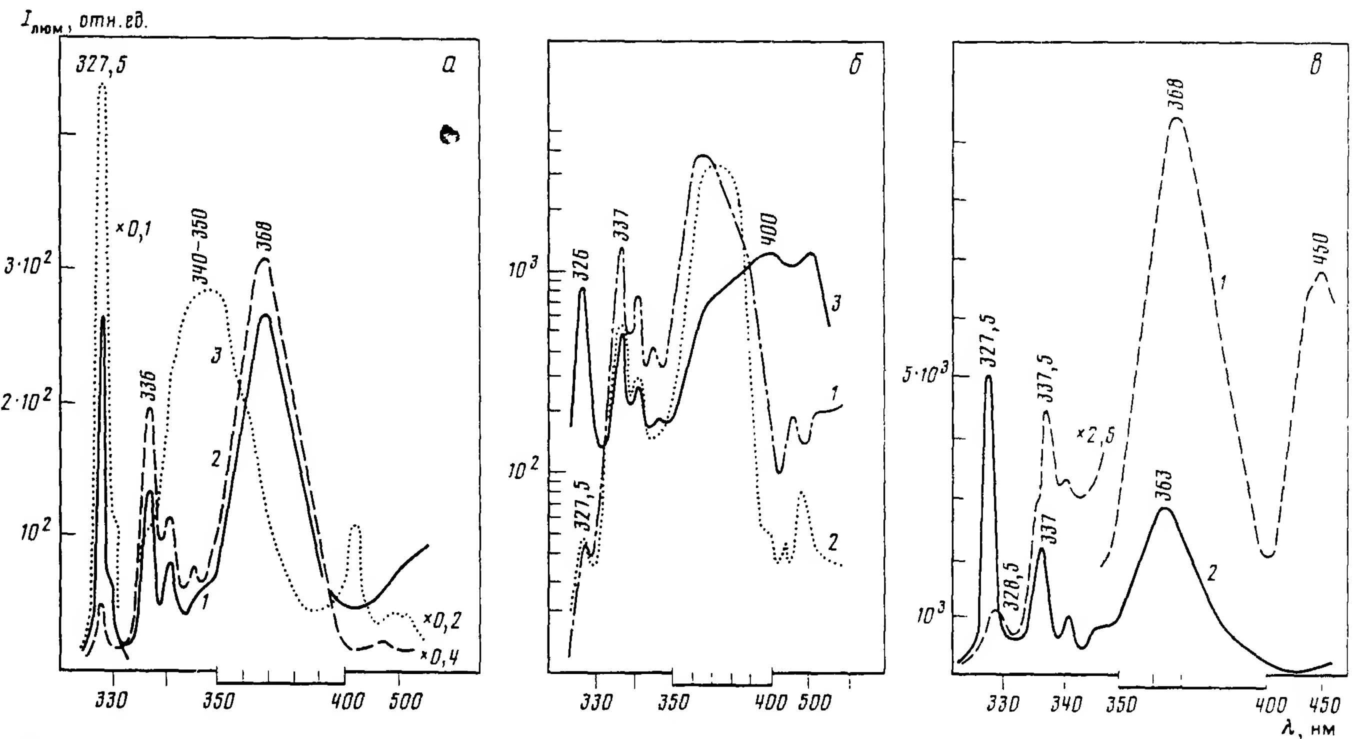


Рис. 5.10. Спектры катодолюминесценции при 80 К щелочных сфалеритов

а – выращенных в направлении [111] (*1*) и [100] (*2*) на кислой затравке (*3* – спектр затравки); *б* – выращенных из растворов с различной концентрацией KOH: 10 (*1*), 20 (*2*) и 30% (*3*); *в* – выращенных с избытком серы в растворе 5 (*1*) и 30% (*2*)

ствительно, по данным активационного анализа [176] содержание кислорода в щелочных сфалеритах ~0,7–0,8 мол. %. Возможно также, что формированию средних пар O_S–O_S, ответственных за усиление преимущественно полосы 368 нм, способствует калий, присутствующий в щелочных кристаллах.

Обнаруживается корреляция между характером распределения кислорода в щелочных кристаллах ZnS и их оптической однородностью. Так, кристаллы, выращенные гранью (111), оптически менее однородны, чем кристаллы, выращенные гранью (100). В поляризованном свете в кристаллах, выращенных гранью (111), выявляется характерная полосчатость в виде чередующихся светлых и темных полос (см. рис. 5.9, *в*). В спектрах излучения их увеличивается относительная интенсивность полосы A_3^p 368 нм, а также общее количество растворенного кислорода в решетке (по данным активационного анализа). Можно считать, что полосчатость определяется деформациями в кристалле, возникшими в результате неравномерного распределения примеси кислорода и других примесей, входящих совместно с ним. Возможная активная роль последних подчеркивается следующим фактом.

Растворение кислорода в кристаллах ZnS приводит к уменьшению параметров решетки. Однако прецизионные измерения лучших щелочных кристаллов, содержащих повышенное количество растворенного кислорода, показали, что их параметр a = 0,540920±0,000005 нм больше, чем у кислых (0,540890±0,000005 нм), содержащих сравнительно меньшее количество растворенного кислорода. Это указывает на легирование щелочных кристаллов наряду с кислородом специфическими примесями, не характерными для кислых кристаллов, прежде всего калием, содержание которого может достигать в щелочных кристаллах 0,03 ат. %.

Влияние концентрации щелочи как растворителя на качество гидротермальных кристаллов сфалерита изучалось при выращивании образцов в щелочных растворах KOH. Содержание щелочи варьировалось в пределах 10, 20 и 30% при температуре роста 375 °C и добавке 0,3% серы. На рис. 5.10, *б* приведены спектры излучения кристаллов, снятые со сколов, поскольку сколы более надежно характеризуют объемные свойства кристаллов. По этим данным с ростом [KOH] от 10 до 20% спектр экситонного излучения мало меняется, но возрастает вклад длинноволновой составляющей A_3^p (по отношению к A_0^p 337 нм), которая уширяется и смещается до 370 нм; одновременно возникает очень слабая полоса $A_{1,2}^p$ 430 нм (кривая *3*). По данным исследований в поляризованном свете кристаллы, выращенные при [KOH] = 20%, наиболее анизотропны и напряжены. Дальнейшее увеличение концентрации растворителя до 30% дает вместо полосы A_3^p 368 нм синюю составляющую спектра ZnO · S 400 нм. При этом экситонная $A^{нр}$-полоса 3CZnS · O заметно усиливается и смещается в коротковолновую сторону до 326,3 нм; в отражении линия $A^{нр}$ сужается. Это подтверждает расслоение кристалла с выделением ZnO · S при больших концентрациях щелочи. При исследовании тех же образцов в РЭМ было обнаружено, что с увеличением концентрации щелочи от 10 до 20% экситонная $A^{нр}$ полоса катодолюминесценции усиливается в 20–30 раз, а до 30% – на 2 порядка. Кроме того, при малых концентрациях щелочи образцы однородны, но содержат повышенное количество растворенного кислорода и

калия [183], при [KOH] = 30% содержание растворенной примеси снижается и в объеме возникают включения второй фазы. Спектры матрицы и включения, снятые в РЭМ, приведены на рис. 3.8, кривые *2* и *3*. Согласно спектрам, включения представлены в основном фазой ZnO · S, поскольку в излучении преобладает спектр дальних пар $S_O - S_O$.

Изменение спектра сфалерита с увеличением концентрации растворителя, по-видимому, объясняется зависимостью степени совершенства кристалла от растворимости ZnS в жидкой фазе, поставляющей цинк- и серосодержащие радикалы к фронту кристаллизации. Недостаток их при малых [KOH] ведет к захвату растущим кристаллом калия и кислорода из раствора. Повышение растворимости ZnS с ростом концентрации щелочи обеспечивает увеличение скорости роста, однако приводит к более резким флуктуациям состава или выходу в область кристаллизации ZnO (рис. 1.4).

Для уменьшения количества кислорода щелочные сфалериты были выращены при температуре 375°С в 35%-ном растворе KOH с различными добавками серы в шихту. Результаты исследований их катодолюминесценции приведены на рис. 5.10, *в*. С увеличением количества серы в растворе от 5 до 30% дефектность основной решетки ZnS уменьшается. Об этом свидетельствует рост абсолютной интенсивности экситонного свечения, сужение экситонных полос и уменьшение интенсивности кислородных A^p-полос. При этом полоса A_3^p уменьшается по интенсивности почти на 2 порядка и одновременно смещается от 368 до 363 нм. Одновременно несколько усиливается по относительной интенсивности группа A_0^p-полос с головной линией 336–337 нм. Введение избытка серы в раствор приводит и к уменьшению интенсивности свечения ZnO · S в голубой области спектра. В объеме монокристаллов, выращенных с добавками серы, не отмечалось выделений, в то время как в образцах без серы на просвет обнаруживаются в ряде случаев плоские неоднородности размером 100 × 10 мкм, ориентированные вдоль (111).

При введении серы в 35%-ный раствор KOH кристаллы сфалерита не обнаруживают дополнительного края поглощения 335–350 нм, присущего ZnS · O, содержащему значительные количества растворенного кислорода (см. разд. 3.5). Подобные изменения свидетельствуют об уменьшении количества растворенного кислорода в гидротермальном щелочном сфалерите в присутствии избытка серы. Избыток серы при росте благоприятно влияет на качество гидротермального сфалерита, улучшая степень совершенства структуры. Однако даже при введении 30% серы в водных растворах KOH растут кристаллы, содержащие растворенный кислород. По данным активационного анализа введение серы дает минимальное количество кислорода порядка 0,1 мол.%, т.е. позволяет уменьшить присутствие этой примеси в щелочных сфалеритах только в пределах одного порядка.

Рис. 5.8, *б* характеризует спектры катодолюминесценции при изменении состава щелочного сфалерита по зонам роста. Приведены спектры катодолюминесценции кристалла, выращенного гранью (111) при 360°С в 35%-ном растворе KOH. Переход от кислой затравки (кривая *1*) к зоне регенерации (кривая *3*) приводит к резкому уменьшению интенсивности экситонных $A^{нр}$-полос, появлению в спектре головной линии 336 нм A_0^p-серии кислородного спектра и перераспределению интенсивности остальных кислородных полос в пользу длинноволновой A_3^p-составляющей. В зоне регенерации.

формирующейся в среде КОН, резко усиливается относительный вклад полосы 640 нм. Этого не наблюдается для кислых кристаллов. Можно полагать, что красное свечение специально нелегированных кристаллов гидротермального щелочного сфалерита обязано фазе ZnO · S на дислокациях несоответствия (см. разд. 4.5; 5.6; 5.3) между слоями.

Для наросшего слоя щелочных кристаллов, светимость которых в объеме равномерная, на рис. 5.8, *б* приведены два спектра (кривые *3* и *4*). Спектр *3* характеризует область, относящуюся непосредственно к зоне регенерации. Он типичен для щелочных сфалеритов. Спектр *4* характеризует середину наросшего слоя, удаленную от зоны регенерации. В нем резко усиливается относительная интенсивность кислородной $A_3^р$-полосы 368–370 нм, усиливается и полоса 336 нм $A_0^р$-серии кислородных центров, а также возрастает относительный вклад свечения 640 нм. Экситонная $A^{нр}$-полоса загасает и сдвигается в длинноволновую сторону до 328,5 нм ($A_3^{нр}$). Составляющая 329,5 нм ($A_{1,2}^{нр}$) выражена слабее, чем у кислых кристаллов, но, как правило, проявляется на спаде $A^{нр}$-полосы 327 нм. Обе полосы шире, чем в случае кислых сфалеритов. По-видимому, для этой области кристалла характерна максимальная растворимость кислорода и калия в ZnS, приводящая к слоистой неоднородности и напряженности всего кристалла в целом, которые проявляются в анизотропии в поляризованном свете (см. рис. 5.9, *в*).

Область столбчатой кристаллизации в свете катодолюминесценции разделяется на участки, разные по светимости. Для темных участков кристалла между пустотами сохраняется тенденция накопления кислорода и примеси, ответственной за полосу 640 нм при общем росте дефектности решетки (рис 5.8, *б*, кривая *5*). Светлые области, окаймляющие пустоты между сростками кристаллов, имеют более совершенную структуру. Для них возрастает интенсивность экситонной полосы, которая смещается до 327,0 нм (рис. 5.8, *б*, кривая *6*). Уменьшается относительный вклад кислородных полос $A^р$ и 640 нм. При этом, если в кислых кристаллах области разной светимости при 100 К различаются в основном интенсивностью свечения 340–355 нм, то в щелочных кристаллах эти области существенно различаются и по интенсивности полосы 640 нм.

Итак, анализ спектров и особенностей роста монокристаллов 3*C*ZnS в гидротермальных условиях свидетельствует о том, что в щелочных водных средах рост кристаллов сопровождается захватом больших количеств примеси кислорода (до 0,7–0,8 мол.%), который образует с сульфидом цинка твердый раствор, характеризующийся флуктуациями состава из-за присутствия О и К, но весьма устойчивый при комнатной температуре. В пределах монокристалла, по-видимому, на дислокациях сосуществуют две взаимно насыщенные фазы ZnS · О и ZnO · S. В кислых средах кислород входит в кристалл ZnS в процессе роста в основном как примесь по несовершенствам структуры. При этом матрица кислых сфалеритов содержит мало кислорода и более изотропна.

5.5. ФЛУКТУАЦИИ СОСТАВА И ПРИРОДА НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НИЗКООМНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ

Создание эффективных инжекционных светодиодов на основе сульфида цинка требует низкоомных монокристаллов [399]. Низкоомный сульфид цинка получен в настоящее время при легировании алюминием. Проводимость таких монокристаллов, выращенных из расплава, достигает 1 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, что на 11–12 порядков выше нелегированных образцов [400, 401]. Считается, что высокая степень самокомпенсации собственными точечными дефектами обусловливает существование только высокоомного сульфида цинка при легировании донорными примесями, поэтому высокая проводимость выращенных из расплава кристаллов ZnS с добавками Al объяснялась прослойками оксида цинка [402]. Для выяснения этого явления нами были изучены спектры микрокатодолюминесценции в РЭМ участков 100 × 100 – 0,1 × 0,1 мкм монокристаллов ZnS, легированных алюминием при кристаллизации из расплава. Отдельные измерения спектров катодолюминесценции, а также спектров отражения и поглощения проводились при 77 К в широком пучке (см. разд. 2.1). Содержание кислорода в образцах контролировалось нейтронно-активационным анализом, алюминия – спектральным анализом. Методами световой микроскопии исследованы макродефекты структуры (выделения и пустоты). Исследовались монокристаллы с содержанием Al от 10^{-4} до 1%. Примесь дозировалась в шихте, так как коэффициент распределения для алюминия близок к 1.

Микрофотографии свежих сколов (110), снятые в РЭМ в свете интегральной (по спектру) катодолюминесценции, представлены на рис. 5.11. Как видно из рис. 5.11, *а, б,* у легированных алюминием монокристаллов наблюдается характерная полосчатость на сколах в слоях, параллельных плоскостям (111). Полосчатый контраст ослабевает с увеличением степени легирования алюминием, при этом возрастает доля светлых полос, а толщина слоев меняется от 4–10 (3*C*ZnS, см. рис. 5.11, *а*) до 0,2 мкм (2*H*ZnS, см. рис. 5.11, *б*). Контраст полосчатости усиливается при понижении температуры съемки от 300 до 100 К или при съемке в монохроматическом излучении 435 нм.

Поскольку известно, что монокристаллы сфалерита, легированные алюминием до 10^{-2}%, содержат повышенное количество дефектов упаковки, мы попытались выяснить, не связано ли неравномерное слоистое свечение кристалла с наличием микродвойниковых границ. Однако после устранения дефектов упаковки пластической деформацией по методике, описанной в [388], слоистое свечение сохраняется. Для монокристаллов вюрцита, которые растут из расплава при добавках алюминия $> 10^{-2}$% и имеют сравнительно малое количество дефектов упаковки, также наблюдается полосчатая неоднородность в катодолюминесценции (см. рис. 5.11, *б*). Таким образом, слоистость легированных кристаллов обусловлена не дефектами упаковки, а неравномерным распределением примесей, которое лишь усугубляется дефектами упаковки. Неоднородность состава подтверждается съемкой в отраженных электронах. Оказалось, что темные в катодолюминесценции слои (см. рис. 5.11, *д*) содержат примесь с порядковым номером, меньшим, чем средний порядковый номер ZnS (равный 23). Это следует из рис. 5.11, *е*, полученного в отраженных электронах. Очевидно, что слоистая

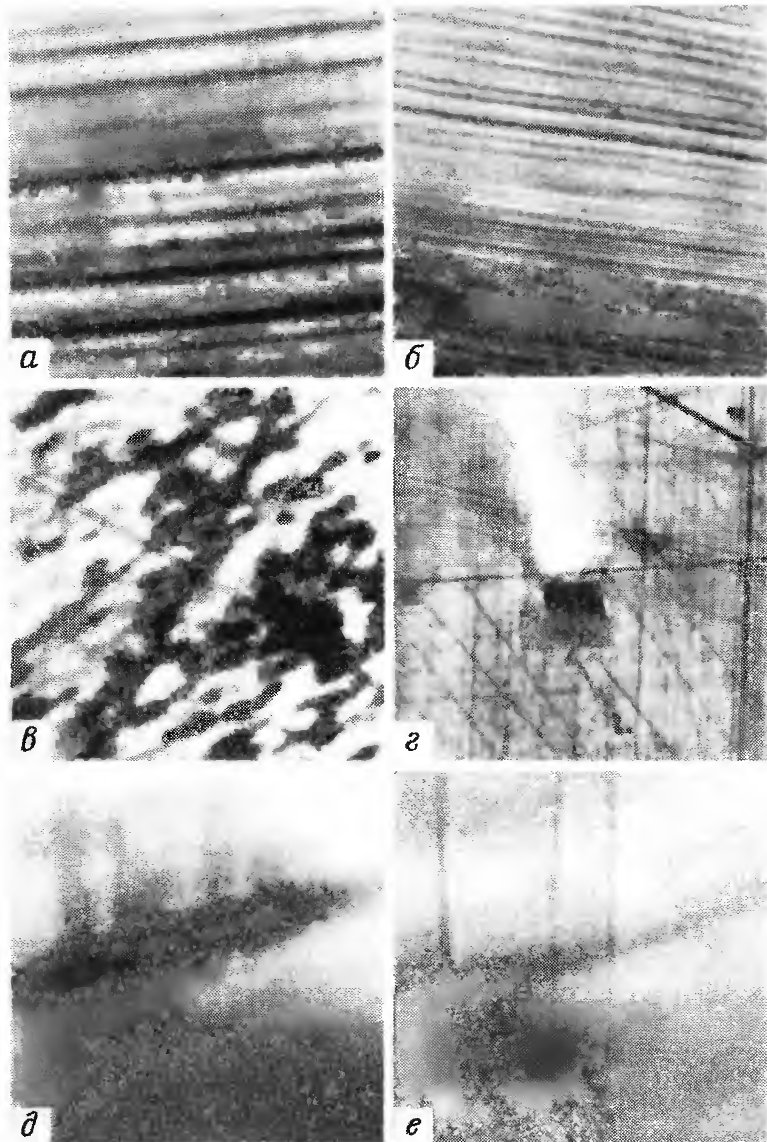


Рис. 5.11. Микрофотографии сколов монокристаллов $ZnS \cdot Al$, полученные в свете катодолюминесценции (*а*–*д*) и в отраженных электронах (*е*); содержание алюминия в кристаллах 10^{-4} (*а*), $5 \cdot 10^{-3}$ (*г*), 10^{-2} (*б*), 10^{-1} (*д*, *е*) и 1% (*в*); увеличение – 500 (*а*, *б*, *в*); 2000 (*д*, *е*)

неоднородность может быть связана с присутствием в кристаллах примеси алюминия ($Z = 13$). Однако существенную роль при этом может играть и кислород ($Z = 8$), содержание которого согласно нейтронно-активационному анализу в кристаллах ~ (1–4) · 10^{-1}%. Кислород, по данным разд. 5.2, почти всегда неравномерно распределен в монокристаллах сфалерита, обеспечивая их слоистую неоднородность. Для выяснения природы неоднородностей в монокристаллах ZnS, легированных Al при выращивании из расплава, были исследованы спектры микрокатодолюминесценции в слоях. Следует отметить, что свечение кристаллов определяется преимущественно светлыми слоями (см. рис. 5.11, *а*). В спектре катодолюминесценции светлых слоев преобладает синяя полоса с максимумом 435 нм при 100 К (рис. 5.12). С ростом температуры до комнатной эта полоса уменьшается по интенсивности примерно в 2 раза и занимает положение 440 нм. С повышением уровня легирования алюминием синяя полоса становится интенсивнее. В ультрафиолетовой области спектра катодолюминесценции светлых слоев видна экситонная полоса 328 нм ($A_3^{нр}$ 3*C*ZnS) или 324 нм ($A_{1,2}^{нр}$ 2*H*ZnS), а также группа полос $A^{р}$ 335–365 нм, соответствующая релаксированным на кислородных центрах состояниям. С увеличением уровня легирования до 10^{-2}–10^{-1}% интенсивность ультрафиолетовых полос резко уменьшается.

Исследования спектров отражения выявляют структурные особенности ZnS · Al. Так при введении малых количеств Al до 10^{-3}–10^{-2}% экситонные полосы в отражении интенсивные и сдвинуты в коротковолновую сторону примерно до 325,3 нм. Это указывает на наличие большого количества дефектов упаковки в таких кристаллах, что подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований [17]. Слоистая неоднородность кристаллов приводит к уширению экситонных полос до 1,5–2 нм при 77 К, а при содержании кислорода > 0,01 мол.% – к длинноволновому смещению экситонных полос на 1–1,5 нм.

С увеличением концентрации Al до 5 · 10^{-2}% коротковолновый сдвиг экситонных полос усиливается, а широкая полоса $A^{нр}$ экситона может расщепляться на две компоненты, характерные для политипных структур. Кроме того, с ростом [Al] и увеличением в кристаллах дефектов упаковки появляются дополнительные малоинтенсивные полосы отражения 2*H*ZnS 322,4 и 324,1 нм. Аналогичная картина может иметь место и при содержании Al 10^{-1}%, когда разнообразие структурных форм еще больше и наблюдаются спектры, присущие политипам 6*H*, 4*H* и 3*C*, а также вюрциту. В большинстве случаев экситонные полосы отражения этих кристаллов очень слабые. Спектральное положение их не всегда соответствует нелегированным кристаллам (см. разд. 2.2–2.4). Например, у кристаллов 2*H* с концентрацией Al 10^{-1}% промеряются малоинтенсивные полосы 322,8 и 319,3 нм – $A_3^{нр}$ и $B_3^{нр}$ (см. табл. 3.6).

Ослабление экситонных полос $A^{нр}$ в излучении кристаллов ZnS, легированных Al, не связано с размытием экситонных полос при легировании за счет экранирования экситонов свободными носителями, так как исчезают не только экситонные $A^{нр}$-полосы, но и полосы $A_0^{р}$, $A_{10}^{р}$–$A_4^{р}$. В ряде случаев в спектрах отражения и катодолюминесценции при 77 К сильно легированных образцов экситонная *А*-полоса ZnS сохраняется, но она сдвинута до 326 нм у 2*H*ZnS (рис. 5.13, *а*). При этом в спектрах отсутствуют или су-

Рис. 5.12. Спектры микрокатодолюминесценции при 100 К монокристаллов $ZnS \cdot Al$ с содержанием алюминия 10^{-4} (*1*); 10^{-3} (*2*); 10^{-2} (*3*); 10^{-1} (*4*) и 1% (*5*)

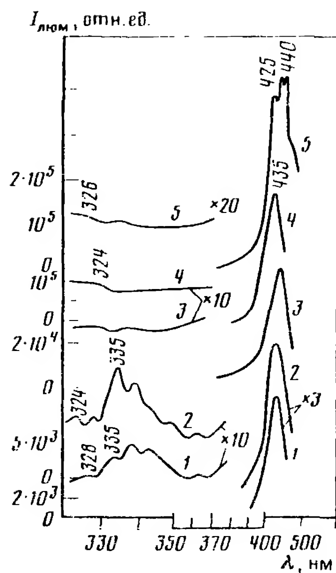
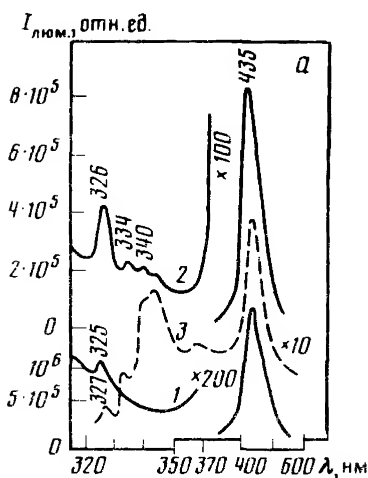
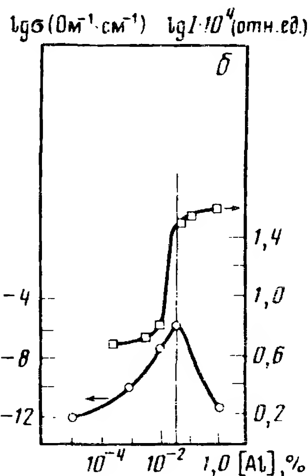


Рис. 5.13. Изменение спектров КЛ при 80 К (*а*), проводимости при 300 К [400] и интенсивности синей полосы при 80 К (*б*) монокристаллов $ZnS \cdot Al$ от содержания алюминия

а – концентрация примеси равна 10^{-2} (*1*), 10^{-1} (*2*) и 0% (*3*)



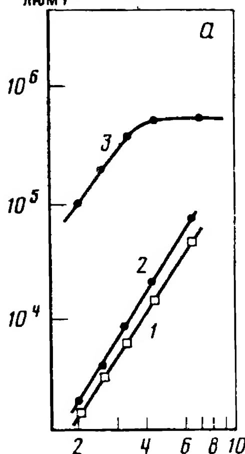


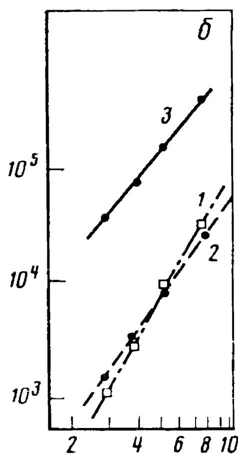
щественно ослаблены полосы, обусловленные рекомбинацией на релаксированных A_0^p- и A_{10-3}^p-состояниях, обычно очень интенсивные в области 335–350 нм для ZnS, выращенного из расплава (см. рис. 5.13, *а*, кривая *3*). Содержание кислорода в кристаллах, легированных алюминием, по данным нейтронно-активационного анализа не уменьшается. Увеличению захвата кислорода при росте способствует и дефектность кристаллов сульфида цинка, легированных алюминием, из-за повышенной растворимости кислорода на дефектах упаковки сфалерита или в гексагональной структуре политипов 6*H*, 4*H*, 2*H*ZnS. Резкое уменьшение относительной интенсивности полос катодолюминесценции кислородного спектра при легировании алюминием объясняется поэтому другой причиной. Можно предположить, что кис-

лород в исследуемых кристаллах преимущественно связан с алюминием, поскольку полос, типичных для ZnO, не наблюдали ни в спектрах отражения, ни в катодолюминесценции таких образцов. Из сравнения энтальпий образования соединений Al_2O_3, Al_2S_3, ZnS, ZnO, равных соответственно 1672; 509,5; 207; 348 кДж/моль, можно заключить, что в системе ZnS–Al–O предпочтительно должны возникать связи O–Al, особенно при сегрегации этих примесей на дефектах упаковки. При этом кислород преимущественно располагается вблизи Al_{Zn}. В связи с этим в кристаллах ZnS, легированных алюминием, создается повышенная концентрация ближних пар O_S–O_S ($A_{1,2}$-центров).

Изучение ультрафиолетовых спектров поглощения тех же образцов показало, что уже при малых (10^{-3}%) количествах алюминия в сфалерите возникает резкий, характеризующийся коэффициентом поглощения 10^2–10^3 $см^{-1}$, дополнительный край поглощения 350 нм при 77 К. При концентрациях алюминия, равных 10^{-1}% край сдвигается до 380 нм для сфалерита и 375 нм для вюрцита (77 К). Наблюдаемое длинноволновое смещение края поглощения соответствует поглощению релаксированными состояниями на кислородных центрах $A^{р}_{1,2}$ (см. табл. 3.4). При этом растет интенсивность полосы катодолюминесценции 435 нм (см. рис. 5.12). Участие кислорода в формировании центров синей люминесценции подтверждается резким увеличением интенсивности полосы 435 нм при переходе от кубической структуры 3*C*ZnS к гексагональной 2*H*ZnS при концентрации алюминия 10^{-1}% (см. рис. 5.13, *б*), когда скачком возрастает в решетке сульфида цинка растворимость кислорода.

Наряду с этим исследования синего свечения ZnS с добавками Al в зависимости от плотности тока возбуждения (рис. 5.14) показывают, что поведение синей полосы коррелирует с концентрацией алюминия в кристаллах. Поскольку уровень возбуждения в условиях съемки в РЭМ достигает величины $\sim 1 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, возможно насыщение только тех полос излучения, для которых концентрация центров $\leqslant 10^{18}$ $см^{-3}$ (10^{-3}%). При малом содержании алюминия (10^{-4}%) наблюдалось насыщение интенсивности синей полосы с увеличением плотности тока (см. рис. 5.14, *а*), в то время как при уровнях легирования алюминием 10^{-2}% синяя полоса не насыщается (см. рис. 5.14, *б*). Содержание кислорода в кристаллах при этом не меняется, следовательно, центры синего свечения включают алюминий. По-видимому, алюминий предопределяет расположение примеси кислорода в ближайших узлах решетки ZnS и образование (O_S–O_S)–Al_{Zn}-центров. Последние должны сильнее деформировать решетку ZnS, чем O_S- или O_S–O_S-центры, поскольку деформации объемного несоответствия для O_S и Al_{Zn} имеют один знак. В результате (O_S–O_S)–Al_{Zn}-центр является более эффективной ловушкой возбуждений [257], чем ближние кислородные пары. Это позволяет объяснить ослабление полос катодолюминесценции изолированных O_S-центров и дальних O_S–O_S-пар в области 335–350 мм, а также ослабление вплоть до полного исчезновения экситонных $A^{нр}$-полос. В присутствии центров с высокой степенью локальной деформации решетки [257] понижается барьер для релаксации и нерелаксированные состояния на тех же $A_{1,2}$-центрах становятся нестабильными. Спектры излучения и поглощения определяются преобладающими релаксированными состояниями на (O_S–O_S)–Al_{Zn}-центрах. Они дают синюю полосу 435 нм (100 К), един-





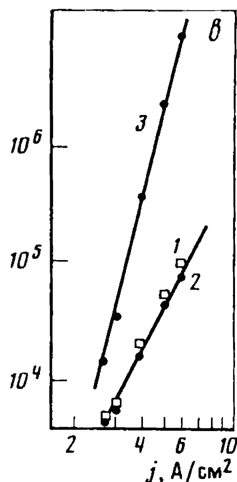


Рис. 5.14. Зависимости интенсивности катодолюминесценции при 100 К $A^{нр}$ экситонной полосы (*1*), полосы A_0^P кислородных изолированных центров (*2*) и синей (A_{435}) полосы (*3*) от плотности тока возбуждения для образцов ZnS · Al с содержанием алюминия 10^{-4} (*а*), 10^{-2} (*б*) и 1% (*в*)

ственную во всем диапазоне спектра от 300 до 1700 нм, и поглощение до 375 - 380 нм. (Возможно, что центрами релаксации возбуждений являются не отдельные центры, а деформационные домены, возникающие в таких кристаллах на флуктуациях состава [181].)

Положение синей полосы ZnS · Al по длинам волн отличается от того, что дает алюминий в бескислородном ZnS, где он ответствен за полосу с максимумом 471 нм при 77 K, возникающую в результате рекомбинации на парах $Al_{Zn}^{\cdot}-\{Al_{Zn}^{\cdot}V_{Zn}''\}'$ [139], а также от полосы 420 нм ближних O_S-O_S пар в 2*H*ZnS без алюминия (см. разд. 3.5). Время затухания полосы 435 нм исследованных нами монокристаллов ZnS · Al составляет 500–1000 нс [321].

Локализацию примеси, в частности образований Al–O, в монокристаллах ZnS можно было ожидать на дефектах структуры. В объеме монокристаллов ZnS · Al в проходящем свете наблюдаются разнообразные макродефекты. Нередко их можно отождествлять с пустотами, ограненными или неограненными. При наличии огранки пустота имеет форму гексагональной антипризмы с осью 6-го порядка, нормальной плоскости (111) 3*C*ZnS. Иногда в вюрците призмы сплюснуты в диски с малой протяженностью по оси [0001]. Во многих случаях при содержании Al > 10^{-3}% пустоты декорированы. Мы не наблюдали, как правило, образования объемных выделений в кристаллах ZnS · Al до содержания Al ⩽ 10^{-1}%, хотя по литературным данным предел растворимости его в чистом ZnS порядка 10^{-2}% [17]. По-видимому, образование связей Al–O стабилизирует систему ZnS · Al ·O. Это имеет место до тех пор, пока концентрация алюминия в кристаллах не превышает содержания кислорода. При [Al] > 10^{-1}% кристалл опалесцирует, а в объеме его видны многочисленные выделения второй фазы (см. рис. 5.11, *в*). Исследования в РЭМ показали, что "пустоты" отличаются по

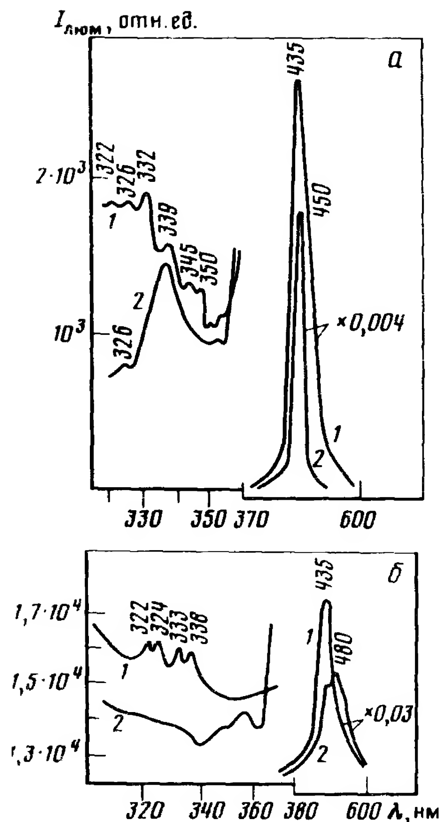
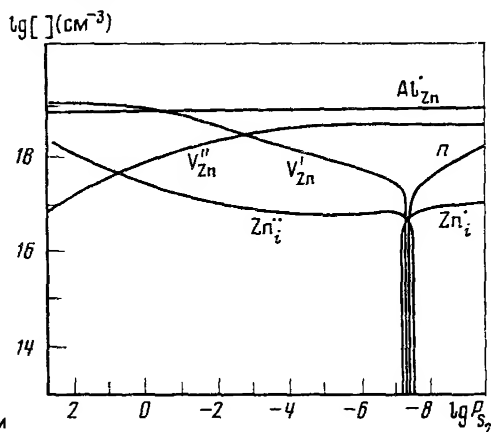


Рис. 5.15. Спектры микрокатодолюминесценции при 100 К светлого (*1*), темного (*2*) слоев кристалла 3*C*ZnS · Al 10^{-3}% (*а*), светлой матрицы (*1*) и темного выделения (*2*) кристалла 2*H*ZnS · Al 1% (*б*)

Рис. 5.16. Диаграмма равновесия точечных дефектов в ZnS · Al (состояние после охлаждения от 1150 °С)



интенсивности микрокатодолюминесценции от матрицы. При этом для образцов с [Al] ⩽ 10^{-3}% они темные (см. рис. 5.11, *г*), а при бо́льшем уровне легирования внутренняя поверхность этих полостей имеет повышенную яркость. В случае яркой светимости пустот (по сравнению с матрицей) в спектрах катодолюминесценции их наблюдается усиление синей полосы, а общий фон в ультрафиолетовой области превышает фон матрицы.

Более существенные различия в спектрах катодолюминесценции были обнаружены при исследовании слоистых неоднородностей объема кристаллов (см. рис. 5.11, *а, б, д, е*). Если светимость светлых слоев и участков обязана полосе люминесценции 435 нм (100 К), то для темных полоса смещена до 450–480 нм (рис. 5.15, кривые *2*). Это свидетельствует о преобладании в темных слоях центров, типичных для бескислородного сульфида цинка, легированного алюминием. Ультрафиолетовый спектр темных слоев также типичен для ZnS с меньшим содержанием кислорода по сравнению с содержанием его в светлых слоях; для темных слоев еще промеряются полосы A^{P} в области краевого спектра, а для светлых все полосы в этой области очень слабые (на уровне фона). Последнее характерно для предельного легирования кислородом и согласуется с увеличением интенсивности синей полосы в светлых слоях. Неравномерное свечение монокристаллов

$ZnS \cdot Al$, таким образом, обязано неравномерному в слоях распределению кислородных центров.

Согласно [402], светлые слои в монокристаллах ZnS, легированных Al при выращивании из расплава, – высокоомные, а темные слои – низкоомные. Для выяснения причины низкоомности этих слоев и возможного участия алюминия в электропроводности сульфида цинка было изучено равновесие дефектов в монокристаллах ZnS с примесью 10^{-2}% Al. Из диаграммы рис. 5.16 видно, что алюминий заметно увеличивает концентрацию V''_{Zn} и V'_{Zn} и резко понижает содержание в решетке межузельного цинка. Все эти изменения создают деформации растяжения в кристалле так же, как и $Al^{\cdot}_{Zn}$. Деформации растяжения должны еще более усугубляться при растворении кислорода в $ZnS \cdot Al$. Эти причины и определяют возникновение большого количества дефектов упаковки в сфалерите при легировании Al.

Из-за преобладания вакансий цинка кристалл $ZnS \cdot Al$ во всем диапазоне давлений паров компонентов оказывается обогащенным серой. При этом отклонение от стехиометрии достигает 10^{19} см$^{-3}$ при $P_{S_2} \approx 3$ атм. Введение алюминия при $P_{Zn} > 1$ атм приводит к появлению в сульфиде цинка свободных при комнатной температуре электронов за счет ионизации в этих условиях мелких донорных уровней $Al^{\times}_{Zn}$. Концентрация свободных электронов в кристаллах *n*, равная $[Al^{\times}_{Zn}]$, оказывается на 1–2 порядка меньше, чем общая концентрация легирующей примеси. Это соответствует реальным свойствам монокристаллов $ZnS \cdot Al$, исследованным в [400, 401]. Таким образом, несмотря на влияние точечных дефектов, алюминий может давать избыточные электроны, если ZnS получен в среде с избытком цинка. Повышенная проводимость кристаллов $ZnS \cdot Al$ должна наблюдаться в слоях, содержащих несвязанный кислородом алюминий, т.е. в темных, где $[O_S]$ меньше. Резкое уменьшение проводимости кристаллов (см. рис. 5.13, *б* кривая *1*) при больших концентрациях алюминия [400] связано с нарушением проводящих темных слоев (см. рис. 5. 11, *в*). На начальной стадии этого процесса нарушается сплошность темных слоев. На конечной стадии распада твердого раствора $ZnS \cdot Al$ наблюдаются объемные выделения второй фазы, темные на фоне ярко люминесцирующей матрицы. Экспериментальные данные свидетельствуют о большой стабильности системы твердого раствора $ZnS \cdot Al \cdot O$ при условии равенства концентраций обеих примесей. Это прежде всего относится к светлым слоям, где алюминий полностью связан с кислородом. Судя по интенсивности синей полосы 435 нм и сведениям о микроструктуре, твердый раствор алюминия в ZnS в присутствии кислорода стабилен во времени, под действием электронного пучка и при пластической деформации. Выделение избытка алюминия во вторую фазу также не уменьшает существенно количества связанных с кислородом атомов Al в матрице.

Устойчивость кислорода в узлах решетки $ZnS \cdot Al$ объясняет и структурные особенности таких кристаллов [207, 400]. Как известно, алюминий при концентрации $> 10^{-2}$% способствует фазовому переходу $3C \to 2H$. Это имеет место как в процессе роста, так и при термической обработке образцов [400]. Стабилизация кислорода в растворенном состоянии в сульфиде цинка в присутствии алюминия объясняет причину устойчивости (см. разд. 2.3) при комнатной температуре метастабильной вюрцитной модификации *2H* ZnS.

5.6. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕДЬЮ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДА И СТРУКТУРУ СФАЛЕРИТА

Исследования оптических свойств и кристаллической структуры ZnS · Cu дают весьма противоречивые данные об активации сульфида цинка кислородом в присутствии меди [331, 332, 403–405]. С одной стороны, обладая размерами ($r_{Cu^{\cdot}} = 0{,}098$ нм), бо́льшими по сравнению с замещаемым ионом цинка ($r_{Zn^{\cdot\cdot}} = 0{,}083$ нм), медь в узлах или межузлиях должна способствовать вхождению кислорода в ZnS для снятия деформаций объемного несоответствия. Действительно, мы наблюдали наиболее ярко-выраженные многолинейчатые спектры отражения изоэлектронных центров кислорода в ZnS именно на образцах, легированных медью (см. разд. 3.4). Более того, в работах [331, 332, 406] показано, что медь способствует окислению сульфида цинка. При этом в большом количестве образуются центры зеленой и синей люминесценции, в состав которых входит кислород. Эти же центры, но в меньшей концентрации имеются и в самоактивированном сульфиде цинка. С другой стороны, во многих случаях спектральное положение экситонных полос ZnS · Cu с учетом влияния дефектов упаковки указывает на почти полное отсутствие кислорода в структуре. Такие образцы обычно имеют концентрацию меди $\geqslant 10^{-3}$%. Кроме того, рядом исследователей показано, что медь стабилизирует структуру сфалерита [17, 18, 405, 407]. Поскольку, по нашим данным (см. разд. 2.3), стабилизация структуры сфалерита непосредственно связана с уменьшением концентрации растворенного кислорода, эти результаты также свидетельствуют об уменьшении его содержания в монокристаллах ZnS · Cu.

Выяснение вопроса о присутствии и фазовом состоянии кислорода в ZnS · Cu важно и для целей практики, так как на сульфиде цинка, легированном медью, базируется технология основных электролюминофоров. При этом физические процессы, протекающие в электролюминесцирующих структурах, причины невоспроизводимости их свойств и нестабильности во времени не достаточно ясны [408]. Были исследованы в основном монокристаллы ZnS, выращенные из расплава с добавкой легирующей примеси в виде Cu_2S в шихту. Содержание меди в них по данным спектрального анализа изменялось в пределах 10^{-5}–1%. Согласно [409], легирование ZnS медью осуществляется с самокомпенсацией зарядов Cu'_{Zn} и $Cu^{\cdot}_i$. Присутствие двухвалентной меди в наших кристаллах можно не учитывать, так как в литературе имеются сведения о том, что в сульфиде цинка при $T > 900$ °C, а также с увеличением концентрации примеси двухвалентная медь переходит в одновалентную [410]. В таком случае введение меди не будет влиять на равновесные концентрации собственных точечных дефектов, поскольку не нарушается условие электронейтральности. Однако оба типа примесных дефектов в ZnS дают увеличение объема (примерно на 18%), поэтому компенсация объемного несоответствия в ZnS осуществляется кислородом $O_S^{\times}$ путем соактивации [80]. Образованию комплексов O–Cu должны способствовать и донорные свойства $Cu^{\cdot}_i$, концентрация которой растет с увеличением уровня легирования медью от 10^{-3} до 10^{-2}% [410].

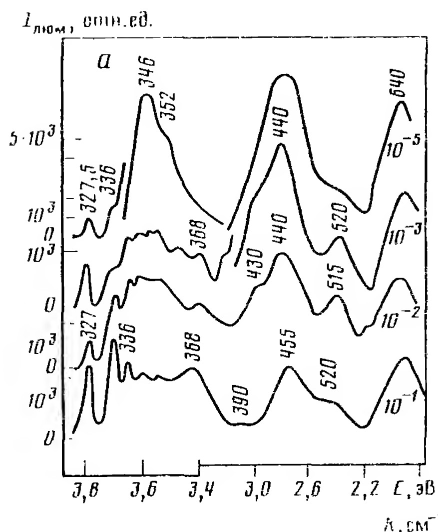
Активационный и химический анализы, дающие общее содержание примеси независимо от ее распределения в решетке, показали, что легирование медью до 10^{-2}–1% незначительно увеличивает общее содержание

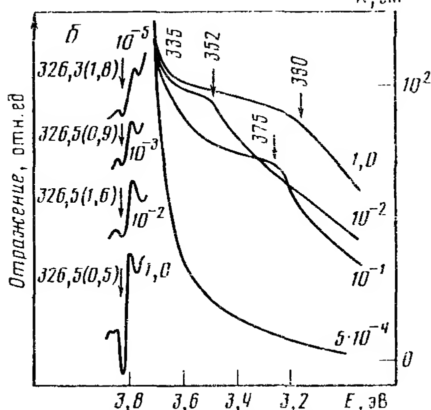
кислорода в кристаллах – в пределах одного порядка (до 0,1 мол.%).

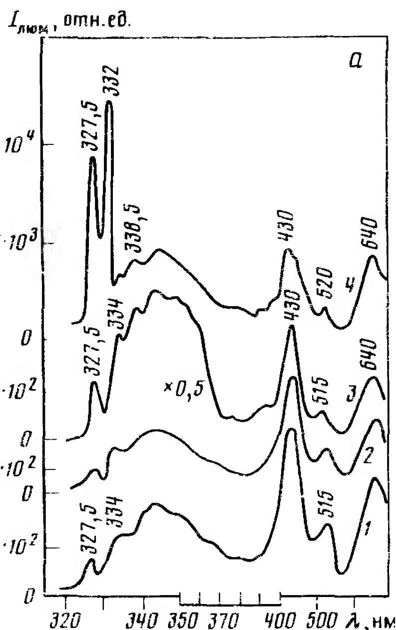
Спектры отражения, катодолюминесценции и поглощения образцов с различным содержанием меди представлены на рис. 5.17. Спектры сняты в широком пучке и суммируют информацию для образца размером 5 X X 5 X 0,2 мм. Согласно спектрам легирование медью от 10^{-5} до 10^{-3}% ослабляет в катодолюминесценции коротковолновые компоненты $A^{р}$ в краевой области, но создает длинноволновые, в частности полосу $A^{р}_{3}$ 368 нм. Интенсивность экситонного излучения падает, хотя концентрация дефектов упаковки в образцах, которая определялась по методике [19], уменьшается от 8–10% в нелегированных слитках до 7,5% в ZnS · Cu 10^{-2}%. Спектральный сдвиг экситонных полос отражения $A^{нр}$ (см. рис. 5.17, *б*), хотя качественно и следует за изменением концентрации дефектов упаковки, но с учетом падения интенсивности полос $A^{нр}$, скорее, связан с увеличением в кристаллах концентрации растворенного кислорода (до 10^{19} $см^{-3}$). Для некоторых сколов монокристаллов ZnS · Cu спектральное положение экситонных полос отражения с учетом дефектов упаковки соответствует "бескислородному" сфалериту.

Наряду с этим в спектрах отражения ряда монокристаллов ZnS · Cu присутствуют слабые полосы релаксированных состояний $A^{р}$ на дальних O_S – O_S-парах, описанные нами в разд. 3.4. Концентрация изоэлектронной примеси, необходимая для появления этих полос, должна быть не менее 10^{19} $см^{-3}$. При этом, если для кристаллов ZnS · Cu 10^{-5}% наиболее низкоэнергетической компонентой спектра отражения релаксированных состояний на дальних O_S–O_S-парах является $A^{р}_{4}$-полоса 346,2 нм, то для ZnS · Cu 10^{-3}% появляется следующая, более длинноволновая $A^{р}_{3}$-полоса 352,5 нм. В спектрах поглощения, снятых на полированных пластинках толщиной 0,2–1 мм при 77 К, наблюдалось при легировании медью дополнительное поглощение. Для монокристаллов с содержанием меди 10^{-5}% край дополнительного поглощения соответствовал 335 нм, а для ZnS · Cu 10^{-3}% – 350 нм. Рассмотренные экспериментальные факты свидетельствуют об увеличении количества растворенного в узлах решетки ZnS кислорода при легировании медью до 10^{-3}% (см. разд. 3.4).

Локальная съемка в РЭМ кристаллов ZnS · Cu 10^{-3}% показала, что в них имеются участки с разной концентрацией растворенного кислорода. На рис. 5.18 приведены спектры, снятые в РЭМ с участка 100 X X 100 мкм, при разной интенсивности возбуждения (образец тот же, что и на рис. 5.17). В спектре пропадает $A^{р}_{3}$-полоса 368 нм (по сравнению со спектром рис. 5.17), усиливается $A^{р}_{1,2}$-полоса 430 нм и уменьшается относительная интенсивность $A^{р}_{0}$-серии. Такое изменение спектра соответствует увеличению концентрации кислорода. Но, с другой стороны, все полосы релаксированных состояний насыщаются с ростом интенсивности возбуждения (см. рис. 5.18, *б*). Обычно это не наблюдается при концентрации равномерно распределенного в объеме ZnS кислорода ~ 10^{19} $см^{-3}$. По-видимому, в спектрах рис. 5.18 проявляются участки с повышенной концентрацией кислорода. С ростом интенсивности возбуждения в спектрах усиливаются полосы нерелаксированных состояний. В тех спектрах, где полосы $A^{нр}$ разрешаются (см., например, рис. 5.18, *а*,







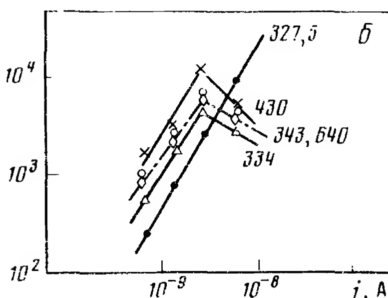


Рис. 5.17. Спектры катодолюминесценции (*а*), отражения и поглощения (*б*) при 80 К сфалеритов, легированных медью от 10^{-5} до 1% (цифры у кривых)

Рис. 5.18. Изменение спектра КЛ при 100 К (*а*) и интенсивности полос (*б*) с увеличением тока пучка (кривые *1* → *4*) монокристалла ZnS · Cu 10^{-3}%

кривая *4*), одна из них ($A^{нр}_{1,2}$ 332 нм) соответствует областям концентрирования кислорода, а вторая ($A^{нр}_{7}$ 327,5 нм) – более чистым по кислороду участкам кристалла. Одновременно эти полосы могут наблюдаться только в неоднородном кристалле.

Спектры отражения, снятые в широком пучке с того же скола, дают экситонную полосу $A^{нр}_{7}$, соответствующую сульфиду цинка с малым содержанием кислорода. Это возможно, если скопления кислорода, где локализуются $A_{1,2}$-центры, не стабильны на поверхности, так как спектр отражения вблизи края фундаментальной абсорбции дает информацию о слое толщиной ~ 0,1 мкм. В катодолюминесценции $A_{1,2}$-центры могут выявляться и на дислокациях в результате того, что электронный пучок РЭМ проникает в объем кристалла на глубину ~ 1–2 мкм [149]. В таком

случае области локализации кислорода, где сосредоточены $A_{1,2}$-центры, должны выявляться и в поглощении. Для ZnS · Cu 10^{-3}% влияние малых, еще локальных изменений, которые соответствуют началу распада твердого раствора ZnS · Cu · O, на спектр поглощения слабое. В этом отношении оказывается полезным исследование грубо двухфазной системы ZnS · Cu с содержанием меди > 10^{-1}%. На ней, как на модели, удается проследить за протекающими процессами. При больших коцентрациях меди вместо одного края дополнительного поглощения 350 нм возникает два: 335 и 380 нм. Последний усиливается с увеличением уровня легирования. Согласно табл. 3.4, край поглощения 380 нм соответствует поглощению $A_{1,2}$-центрами.

Дополнительную информацию о неоднородности кристаллов ZnS · Cu дают исследования сколов в РЭМ. В свете катодолюминесценции неоднородность кристаллов выявляется даже при концентрациях меди 10^{-5}%. На рис. 5.19, *а* представлен скол образца ZnS · Cu 10^{-4}% через 6 лет после выращивания (картина подобна той, которая наблюдалась на рис. 5.6, *г* для кристалла с большой плотностью дислокаций). Тот же образец ZnS · Cu 10^{-4}%, исследованный в РЭМ до старения (сразу после выращивания), давал очень однородное свечение на поверхности сколов.

Распад твердого раствора ZnS · Cu обязан резкой температурной зависимости растворимости меди в ZnS [411]. Если в условиях кристаллизации из расплава предельная растворимость меди в сульфиде цинка может достигать ~ 10%, то при 500 °С она составляет 10^{-2}% и должна уменьшаться еще на несколько порядков при 300 К. Что же касается стабилизирующего влияния кислорода на удержание меди в узлах решетки ZnS, то сил объемной компенсации при такой соактивации, видимо, оказывается недостаточно. Более того, в присутствии кислорода распад твердого раствора ZnS · Cu будет происходить при его участии и сопровождаться более глубокими изменениями в структуре, чем в дезоксидированном материале. В этом отношении твердые растворы ZnS · Cu отличаются от ZnS · Ag. В последних распад менее глубокий, по-видимому, из-за того, что размер примесного атома Ag больше, чем у Cu, и это обеспечивает устойчивость системы ZnS–Ag–O. Серебро в связи с этим не стабилизирует кубическую структуру ZnS [412].

При легировании медью ⩾ 10^{-1}% в распаде твердого раствора ZnS · Cu · O принимает участие уже весь объем кристалла. В таких кристаллах образуются многочисленные пластинчатые выделения (см. рис. 5.19, *б*), кристалл приобретает коричневую окраску, красноватую в сколах.

На рис. 5.20 (кривая *1*) представлен спектр светлого в катодолюминесценции окружения выделения ZnS · Cu 10^{-2}%. Спектр свидетельствует о том, что выделение окружено достаточно чистым по кислороду и меди участком сульфида цинка с совершенной структурой. Более темная в свете катодолюминесценции матрица, судя по спектрам, сильнее легирована кислородом (см. рис. 5.17, *а*).

Съемка в отраженных электронах для сильно легированных кристаллов ZnS · Cu позволила обнаружить кислородсодержащие скопления на дислокациях в матрице (см. рис. 5.19, *в*). Они располагаются вокруг выделений и выглядят более темными, поскольку интенсивность отраженных электронов растет вместе со средним порядковым номером атомов соединения.

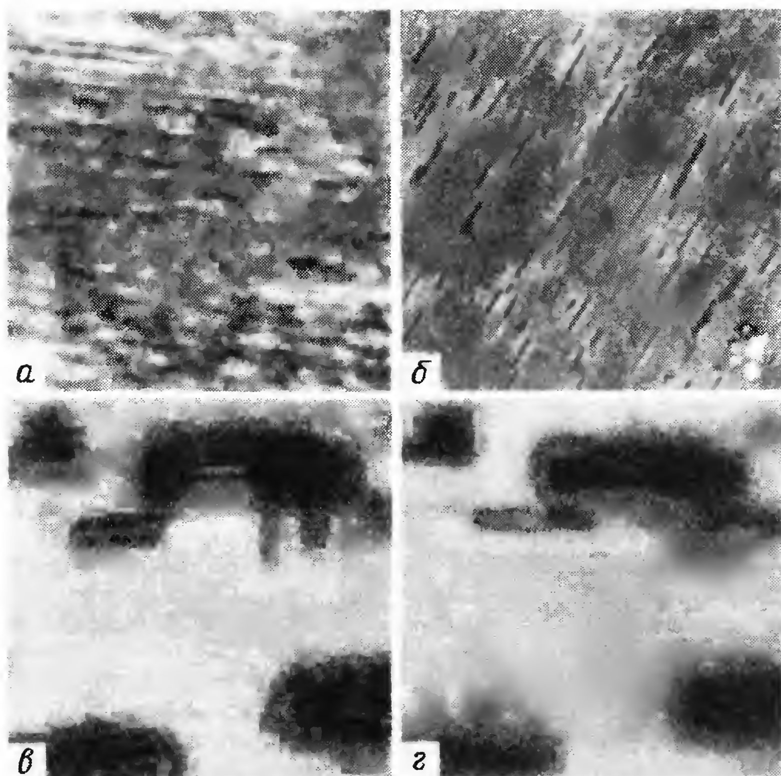


Рис. 5.19. Микрофотографии монокристаллов сфалерита ZnS · Cu с содержанием меди 10^{-4} (*а*), 10^{-1} (*в, г*) и 1% (*б*), полученные в свете катодолюминесценции (*а, б, г*) и в отраженных электронах (*в*); увеличения – 400 (*а*), 300 (*б*), 3000 (*в, г*)

Состав светлых на рис. 5.19, *в* выделений, которые образуются при распаде твердого раствора ZnS · Cu · O, может соответствовать только Cu_2S, так как только для этой фазы (или чистой меди, что маловероятно) средний порядковый номер больше, чем у ZnS. При совместной диффузии кислорода и Cu к местам их концентрирования возможно образование куприта Cu_2O. Последнее подтверждается коричнево-красным (печеночным) цветом сколов таких кристаллов. Эти исследования свидетельствуют о том, что система ZnS · Cu · O многофазна (ZnS · O, Cu_2S, ZnO · S, Cu_2O). Процессы распада твердого раствора в ней при малых концентрациях меди, очевидно, те же, хотя нет еще крупных выделений (рис. 5.19, *б–г*). Роль меди в образовании скоплений кислорода в таких кристаллах сводится к созданию дислокационных атмосфер вокруг выделений Cu_2S и к стабилизации этих скоплений на дислокациях из-за возможного присутствия Cu_i в области растяжения дислокации (см. рис. 5.7). Скопления кислорода на дислокациях устойчивы только в объеме. Иногда они наблюдаются в спектрах только сразу после скалывания (см. рис. 5.20, кривая *2*). Старение (в течение 1–2 дней) приводит к исчезновению этих ярких участков свечения ZnO · S. При этом на поверхности скола возникают чер-

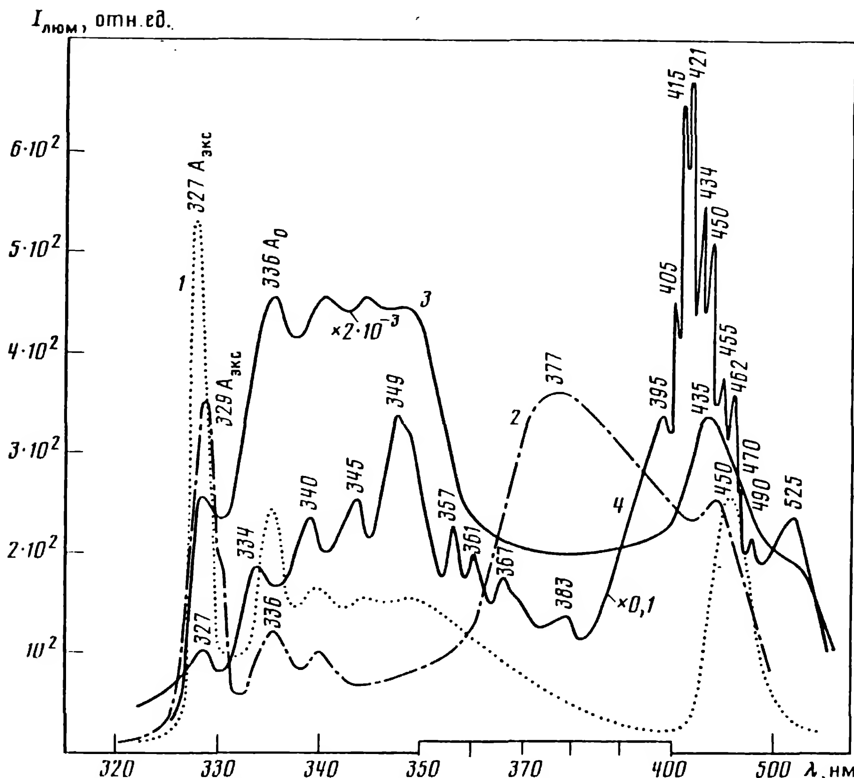


Рис. 5.20. Спектры микрокатодолюминесценции (100 K) светлой в катодолюминесценции области вокруг выделения (*1*), участка свежего стока (*2*), его же после старения (*3*) и темной в катодолюминесценции полосы (*4*); содержание меди 10^{-2} (*1, 2, 3*) и 10^{-3}% (*4*)

ные в отраженных электронах оксидные скопления, оптически неактивные. В спектрах таких образцов, повторно снятых через сутки, начинает преобладать свечение окружения скопления (см. рис. 5.20, кривая *3*).

От степени распада твердого раствора и его состава зависят также интенсивности видимых полос медных центров. Как известно, медь дает в ZnS синюю, зеленую и красную люминесценцию. Центрами этих видов свечения по литературным данным являются ассоциаты различного типа, включающие Cu. При этом препаративные условия получения люминофоров предполагают, что красные центры содержат межузельную медь [80, 413, 414] и возникают при отсутствии кислорода или его минимальном содержании, а зеленые и синие центры – только в присутствии кислорода [331, 332, 415]. Образованию синих центров, как правило, предшествует возникновение зеленых [80, 109]. Центрами синего и зеленого свечения, по данным [331, 332], являются ассоциаты Cu–O с различным содержанием кислорода. Свечение на медных центрах связывается с переходами электронов из зоны проводимости на уровни ассоциатов.

Наряду с этим в работах [331, 332] отмечается, что в ZnS · Cu-люмино-

форах 85% всех излучательных рекомбинаций происходит на таких же центрах, как и в ZnO, поэтому свечение может быть обязано островковым образованиям оксида цинка. С позиций возможного сосуществования в сульфиде цинка, содержащем кислород, фаз ZnS · O и ZnO · S (разд. 5.3) возникновение красного, зеленого и синего свечения можно объяснить образованием релаксированных состояний на серных центрах S_O-S_O в островковых образованиях оксида [331]. Конкуренция между этими видами свечения при изменении содержания кислорода в ZnS также находит объяснение. Действительно, если возникновение красного, зеленого и синего свечения обязано оксиду цинка, возникающему в ZnS · Cu · O при распаде твердого раствора, то изменение состава ZnO · S в сторону уменьшения содержания серы (увеличение содержания кислорода) должно привести к переходу от красного свечения к зеленому и затем к синему и ультрафиолетовому (см. рис. 4.22). Свечение в синей области в этом случае спектрально перекрывает все компоненты дальних S_O-S_O-пар, а максимум полосы приходится на наиболее длинноволновый из них (см. рис. 4.22). При локальной съемке в РЭМ возникающая синяя полоса катодолюминесценции в ряде случаев промеряется как неэлементарная (см. рис. 5.20, кривая *4*), а положение ее максимума не постоянно. Красное и зеленое свечение может быть связано с ближними и средними S_O-S_O-парами (соответственно, возникающими при меньшей концентрации кислорода в выделениях.

Возникновение островков оксида цинка в ZnS · Cu подтверждается локальной съемкой в РЭМ. Например, на рис. 5.20 (кривая *2*) в спектре участка свежего скола, попавшего на область концентрирования кислорода, преобладает полоса 370–400 нм. С увеличением уровня возбуждения она резко усиливалась по интенсивности, опережая даже экситонную $A^{нр}$-полосу ZnS · O. Это показывает, что возбуждается экситонное излучение оксида цинка, причем, судя по спектрам, люминесценция обязана не свободным экситонам ZnO, а $A^{нр}$- и $A^{р}$- состояниям на изолированных S_O-центрах и дальних S_O-S_O-парах (см. рис. 4.22). Возникновение этих центров является следующим (после возникновения "синих" S_O-S_O-центров) этапом концентрирования кислорода в ZnS.

Высокая эффективность передачи энергии к оксидным центрам в кристаллах ZnS · Cu · O становится понятной, если рассматривать этот вопрос с позиций участия в свечении релаксированных и нерелаксированных состояний на изоэлектронных примесях кислорода и серы в фазах ZnS и ZnO, сосуществующих на дислокациях. В такой матрице коротковолновое свечение ZnS · O (327–430 нм) будет реабсорбироваться в области 370–430 нм ZnO · S-фазой с последующей передачей энергии к более глубоким серным центрам и возникновением их свечения в области 640 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время можно охарактеризовать сульфид цинка как полупроводниковое соединение, для которого стехиометрический состав является, скорее, исключением, чем правилом, и практически всегда мы имеем дело с сульфидом цинка, содержащим кислород. Многообразие форм присутствия кислорода: O_S, $O_S - O_S$, O_i, ZnO · S, кластеры и др. – обязано матрице, или, точнее, набору собственных дефектов решетки сульфида цинка. Это относится как к точечным, так и к протяженным дефектам и определяется условиями выращивания и охлаждения кристаллов. Кислород в такой системе при одной и той же концентрации может быть распределен различно. В подавляющем большинстве случаев кристаллы ZnS, выращенные в различных условиях, являются неравновесными системами, подверженными изменениям во времени.

Кислород и собственные точечные дефекты определяют и характер легирования сульфида цинка посторонней примесью. В присутствии кислородных центров влияние легирующей примеси на оптические свойства ZnS сводится к влиянию ее на определяющее эти свойства распределение кислорода в матрице. Медь и другие примеси, компенсирующие объемное несоответствие кислородных центров анионного замещения, при больших концентрациях обнаруживают геттерирующее действие для кислорода в объеме и стабилизируют скопления на дислокациях; при малых концентрациях те же примеси дают комплексы с кислородом, близкие по оптическим свойствам определенным кислородным центрам. Для меди и калия комплексы подобны средним кислородным парам, для алюминия – кислородным парам в ближайших узлах решетки. Легирование теми же примесями сульфида цинка, полученного с избытком серы, приводит к принципиально иным эффектам в спектрах люминесценции.

В сульфиде цинка, содержащем кислород в узлах решетки благодаря удачному перекрытию спектров ZnS · O и ZnO · S и термодинамически выгодному равновесию этих фаз на дефектах структуры изоэлектронные центры взаимодействуют и обеспечивают высокую эффективность люминесценции в широком спектральном диапазоне 330–640 нм.

Мы полагаем, что выводы, сделанные для системы ZnS–ZnO, должны быть общими и для других полупроводниковых соединений с изоэлектронными центрами или их твердых растворов. Развитие этого направления, несомненно, расширит круг нашего понимания свойств таких систем и будет способствовать более успешному их практическому освоению.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авен М., Пренер Д.С.* Физика и химия соединений A^2B^6/ Под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.

2. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. М.: Наука, 1979. 340 с.

3. *Beun J.A., Goldsmith G.J.* // Helv. phys. acta. 1960. Vol. 33, N 6/7. P. 508–513.

4. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, 1963. 696 с.

5. *Адамов Л.С., Саркисов Л.А., Сысоев Л.А.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИМонокристалл, 1972. Вып. 6. С. 91–96.

6. *Беркс Дж.* Прогресс в области диэлектриков / Под ред. Д.М. Казарновского. М.: Госэнергоиздат, 1962. Т. 1. 308 с.

7. *Yacobi B.G., Brada Y., Lachish U., Hirsch C.* // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11, N 8. P. 2990 –2998.

8. *Czyzak S.J., Baker W.M., Crane R.C., Howe J.B.* // J. Opt. Soc. Amer. 1957. Vol. 47, N 3. P. 240–243.

9. *Погорел[illegible] А.Д.* // ЖФХ. 1948. Т. 22, № 6. С. 731–740.

10. *Сысоев Л.А., Вербицкий О.П.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИМонокристалл, 1973. Вып. 1 (8). С. 62–64.

11. Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник / Под ред. В.С. Земского. М.: Наука, 1978. 197 с.

12. *Герасимов Я.И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1974. Т. 6. 140 с.

13. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходоковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1972. 200 с.

14. *Рафальский Р.П.* Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. С. 285.

15. *Datta S., Yacobi B.G., Holt D.B.* // J. Mater. Sci. 1977. Vol. 12. P. 2411–2420.

16. *Куколь В.В., Лакин Е.Е., Путятин В.Д.* // Монокристаллы и техника. Харьков: , ВНИИМонокристалл, 1975. Вып. 12. С. 14–20.

17. *Куколь В.В., Лакин Е.Е., Носачев Б.Г., Сысоев Л.А.* // Там же. 1973. Вып. 2 (9). С. 82–89.

18. *Куколь В.В., Лакин Е.Е., Сысоев Л.А.* // Там же. С. 90–93.

19. *Лакин Е.Е.* Исследование фазовых превращений и дефектов упаковки в монокристаллах сульфида цинка: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. Минск, 1977. 149 с.

20. *Куколь В.В., Лакин Е.Е.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИМоно-кристалл, 1967, Вып. 12. С. 21–25.

21. *Верма А., Кришна П.* Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 273 с.

22. *Rai K.N.* // Phys. status solidi (a). 1971. N8. P. 271–279.

23. *Sonnenblick Y., Kiflawi J.* // J. Chem. 1972. Vol. 10. P. 7–14.

24. *Rai K.N., Srivastova O.N.* // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1972. Vol. 10. P. 108–110.

25. *Файнштейн Г.С.* // Кристаллография. 1974. Т. 19, вып. 3. С. 546–551.

26. *Steinberger J.T., Bordas J.* // Philos. Mag. 1977. Vol. 35, N 5. P. 1257–1267.

27. *Brafman O., Steinberger J.T.* // Phys. Rev. 1965. Vol. 143, N 2. P. 142–143.

28. *Mardix S., Long H.R., Blech J.* // J. Theor., Exp. and Appl. Phys. 1971. Vol. 24, N 189. P. 683–693.

29. *Steinberger J.T., Kielawi J., Kolman Z.H., Mardix S.* // Ibid. 1973. Vol. 27, N 1. P. 159–176.

30. *Hortman H.* // Phys. status solidi. 1962. Vol. 2. P. 585–592.

31. *Лакин Е.Е., Силин В.И., Сысоев Л.А.* // Монокристаллы и техника.

Харьков: ВНИИМонокристалл, 1975. Вып. 2. С. 37–40.

32. *Куколь В.В., Лакин Е.Е., Сысоев Л.А.* // Там же. С. 41–47.

33. *Baars J., Brandt G.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1973. Vol. 34. P. 305–309.

34. *Дмитриев В.А.* Исследование кристаллической структуры тонких слоев полупроводниковых соединений A^2B^6: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М., 1970. 228 с.

35. *Takeuchi S., Maed K., Jwanaga H.* // Philos. Mag. A. 1984. Vol. 50, N 2. P. 171–178.

36. *Вишняков Я.Д.* Дефекты упаковки в кристаллической структуре. М.: Металлургия, 1970. 215 с.

37. *Кобзарь-Зленко В.А., Крайнсоков Н.И.* // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ВНИИМонокристалл, 1967. Вып. 2. С. 27–32.

38. *Сысоев Л.А., Коган Ю.М., Носачев Б.Г.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИМонокристалл, 1973. Вып. 1 (8). С. 81–82.

39. *Kozielski M.J.* // J. Cryst. Growth. 1967. Vol. 1, N 5. P. 293–296.

40. *Штернберг А.А., Кузьмина И.П., Кузнецов В.А.* // Кристаллография. 1962. Т. 7, № 2. С. 334–336.

41. *Кузнецов В.А.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1964. Т. 4. С. 144–147.

42. *Ананьева Г.В., Дубенский К.К., Рыскин А.И., Хилько Г.И.* // ФТТ. 1968. Т. 10, № 6. С. 1800–1806.

43. *Атрощенко Л.В., Бринцев Ф.И., Саркисов Л.А., Сысоев Л.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 4. С. 639–640.

44. *Обухова Н.Ф., Атрощенко Л.В., Колодяжный А.И.* // Там же. 1977. Т. 13, № 8. С. 1390–1393.

45. *Ebina A., Takahashi T.* // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38, N 8. P. 3079–3081.

46. *Scharmann A., Schwabe D.* // J. Cryst. Growth. 1977. Vol. 38, N 1. P. 8–12.

47. *Greene L.C., Reynolds D.C., Czyzak S.J., Baker W.M.* // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29, N 6. P. 1375–1380.

48. *Alexander E.* at al. // Phylos. Mag. 1970. Vol. 21, N 174. P. 1237–1246.

49. *Sasaki K.* // Sci. Rep. Hirosaki Univ. 1975. Vol. 22, N 2. P. 56–63.

50. *Russell G.J., Woods J.* // J. Cryst. Growth. 1979. Vol. 47, N 5/6. P. 647–653.

51. *Марков Е.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 11. С. 1755–1761.

52. *Марков Е.В.* // Там же. 1971. Т. 7, № 4. С. 84–90.

53. *Piper W.W., Roth W.L.* // Phys. Rev. 1953. Vol. 92, N 2. P. 503.

54. *Lendway E.* // J. Cryst. Growth. 1971. Vol. 10, N 2. P. 77–84.

55. *Румянцев Ю.М. Кузнецов Ф.А., Строителев С.А.* // Кристаллография. 1965. Т. 10, вып. 2. С. 263–264.

56. *Shickiri A.* at al. // J. Cryst. Growth.. 1978. Vol. 43, N 3. P. 320–328.

57. *Кулаков М.П.* // Тез. докл. на II Всесоюз. совещ. по широкозонным полупроводникам. Л., 1979. С. 4–5.

58. *Dreeben A.* // J. Electrochem. Soc. 1968. Vol. 115. P. 179–183.

59. *Сысоев Л.А., Атрощенко Л.В., Саркисов Л.А., Федоренко О.А.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИМонокристалл, 1971. Вып. 5. С. 3–7.

60. *Атрощенко Л.В., Бринцев Ф.И., Саркисов Л.А., Сысоев Л.А.* // Там же. Вып. 4. С. 3–9.

61. *Атрощенко Л.В., Бринцев Ф.И., Саркисов Л.А., Сысоев Л.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 4, С. 639–640.

62. *Harsy M.* // Mater. Res. Bull. 1968. Vol. 3, N 6. P. 483–487.

63. *Чернышев А.И., Бабанский М.Д.* Реакционная способность веществ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1977. С. 34–37.

64. *Laudise R.A.* The art science of growing crystals. N.Y.: Wiley, 1963. 252 p.

65. *Mita Y.* // J. Phys. Soc. Jap. 1962. Vol. 17, N 5. P. 784–787.

66. *Parker S.G., Pinnell J.E.* // J. Cryst. Growth. 1968. Vol. 3/4. P. 490–494.

67. *Linares R.C.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. Vol. 242. P. 441–444.

68. *Nistor L.C., Nistor S.V., Tasczan M.J.* // J. Cryst. Growth. 1980. Vol. 50, N 2. P. 577–561.

69. *Patel S.M., George V.* // J. Electron. Mater. 1977. Vol. 6, N 5. P. 499–505.

70. *Кузнецов В.А., Ефремова Е.П., Котельников А.Р.* // Геохимия. 1973. № 5. С. 653–663.

71. *Штернберг А.А.* Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях / Под ред. А.Н. Лобачева. М.: Наука, 1979. С. 199–211.

72. *Братов Л.В., Кузьмина И.П.* Рост кристаллов. М.: Изд.-во АН СССР. 1961. Т. 3. С. 416–420.

73. *Кузнецов В.А., Ефремова Е.Н.* Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов. М.: Наука, 1982. С. 78–119.

74. *Laudise R.A., Kolb E.D., De Neutville J.P.* // Amer. Miner. 1965. Vol. 50, N 3/4. P. 381–391.

75. *Laudise R.A., Ballman A.A.* // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64, N 5. P. 688–691.

76. *Mининзон Ю.М., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., Штернберг А.А.* // Кристаллография. 1974. Т. 19, № 2. С. 435–437.

77. *Костомаров Д.В., Кузнецов В.А.* // Там же. 1983. Т. 28, вып. 1. С. 151–155.

78. *Scott S.D., Barnes H.H.* // Geochim. at cosmochim. acta. 1972. Vol. 36. P. 1275–1295.

79. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.

80. *Гурвич А.М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк. 1982. 376 с.

81. *Hoogenstraaten W.* // Philips. Res. Rep. 1958. Vol. 13. P. 515–693.

82. *Schneider J., Räuber A.* // Solid State Com. 1967. Vol. 5. P. 779–781.

83. *Leutwein K., Räuber A., Schneider J.* // Ibid. P. 783–786.

84. *Wruck D.* // Phys. status solidi (b). 1981. Vol. 48. P. 181–186.

85. *Matsuura K., Teratani S., Kishida S., Tsurumi I.* // Inst. Phys. Conf. Ser. 1977. N 31, Chap. 6. P. 418–425.

86. *Enomoto T., Anderson W.W.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1977. Vol. 38. P. 247–253.

87. *Lott K.P., Varvas J.A.* // Phys. status solidi (a). 1979. Vol. 15. P. K51–K52.

88. *Lott K.P.* // Ibid. 1972. Vol. 9. P. K43–K44.

89. *Лотт К.П., Варвас Ю.А.* // Проблемы физики соединений A^2B^6. Вильнюс, 1972. Т. 2. С. 264–268.

90. *Лотт К.П.* // Тр. Таллин. политехн. ин-та. 1972. № 323. С. 3–10.

91. *Matsuura K., Tsurumi I., Takeda F.* // Phys. status. solidi (a) 1975. Vol. 28. P. 379–385.

92. *Seiyama T.* // J. Phys. Soc. Jap. 1967. Vol. 23, N 3. P. 525–535.

93. *Лахов В.М., Пилипенко Г.И.* // Радиационно стимулированные явления в твердых телах. Свердловск: УПИ, 1978. Вып. 1. С. 32–40.

94. *Лахов В.М.* Парамагнитный резонанс локализованных дефектов в монокристаллах сульфида цинка: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. Свердловск, 1975. 177 с.

95. *Оконечников А.П.* Взаимодействие между центрами люминесценции и захвата в облученных нейтронами монокристаллах сульфида цинка: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. Свердловск, 1970. 134 с.

96. *Harker A.H.* // J. Phys. C. Solid State Phys. 1978. Vol. 11. P. 1059–1065.

97. Точечные дефекты в твердых телах / Под ред. Б.И. Болтакса. М.: Мир, 1979. 380 с.

98. *Черный В.Д.* Оптические свойства и ЭПР локализованных дефектов в ZnO: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 01.04.10. М.: МЭИ, 1977. 150 с.

99. *Ву Куанг, Фок М.В.* // Центры люминесценции в кристаллах. 1974. С. 39 63. (Тр. ФИАН).

100. *Joseph J.D., Neville R.C.* // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48, N 5. P. 1941–1945.

101. *Георгобиани А.Н., Маев Р.Г., Озеров Ю.В., Струмбан Э.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40, № 9. С. 1973–1983.

102. *Georgobiani A.N., Maev R.G., Ozerov Yu.V., Strumban E.E.* // Phys. status solidi (a). 1976. Vol. 38. P. 77–82.

103. *Georgobiani A.N., Ozerov Yu.V., Strumban E.E., Anisimov V.V.* // Ibid. Vol. 35. P. 251–257.

104. *Титов А.В., Демидов К.Б.* Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50, вып. 2. С. 400–403.

105. *Blount G.H., Sanderson A., Bube R.* // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38, N 11. P. 4409–4416.

106. *Jacobsen G.* // Physica B. 1977. Vol. 92, N 3. P. 293–299.

107. *Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 43, № 6. С. 1179–1185.

108. *Samelson H., Lempicky A.* // Phys. Rev. 1962. Vol. 125. P. 901–909.

109. *Гурвич А.М.* // Успехи химии. 1966. Т. 35, вып. 8. С. 1495–1526.

110. *Тимофеев Ю.П., Туницкая В.Ф., Филина Т.Ф.* // ЖПС. 1973. Т. 19, № 63. С. 469–474.

111. *Гутан В.Б., Лавров А.В.* // Крат. сообщ. по физике. 1979. № 10. С 9–12.

112. *Громов Л.А., Осипов В.А.* // ЖФХ. 1969. Т. 63, № 6. С. 1482–1487.

113. *Георгобиани А.Н.* и др. // Тр. ФИАН СССР. М.: Наука, 1972. Т. 59. С. 38–63.

114. *Букке Е.Е.* и др. // ЖПС. 1970. Т. 12, вып. 6. С. 1047–1052.

115. *Туницкая В.Ф.* и др. // Там же. 1971. Т. 14, вып. 2. С. 239–245.

116. *Калеева З.П.* и др. // Там же. 1969. Т. 10, вып. 5. С. 819–824.

117. *Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Штернберг А.А., Каретников И.А.* // Кристаллография. 1979. Т. 24, вып. 5. С. 1088–1091.

118. *Prener J.S., Williams F.E.* // Phys. Rev. 1956. Vol. 101, N 4. P. 1427–1435.

119. *Королев О.И.* Кристаллическая структура и оптические свойства порошков сульфида цинка: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М., 1972. 142 с.

120. *Королев О.И., Морозова Н.К.* // Тр. МЭИ, 1972. Вып. 142. С. 52–57.

121. *Lee K.M., O'Donnell K.P., Watkins J.D.* // Solid State Communs. 1982. Vol. 41, N 12. P. 881–883.

122. *Bryant F.J., Manning P.S.* // Ibid. 1972. Vol. 10. P. 501–504.

123. *Bryant F.L., Manning P.S.* // Radiat. Eff. 1972. Vol. 13. P. 267–269.

124. *Bryant F.J., Cox A.F.J.* // J. Phys. Chem. Ser. 2. 1968. Vol. 1. P. 1734–1736.

125. *Cox A.F.J., Hagston W.E., Radford C.J.* // J. Phys. Chem. Ser. 2. 1968. Vol. 1. P. 1746–1758.

126. *Bryant F.J., Cox A.F.J.* // Proc. Phys. solids. 1966. Vol. 87. P. 551–559.

127. Излучательная рекомбинация в полупроводниках / Под ред. Я.Е. Покровского. М.: Наука, 1972. С. 195–201

128. *Schäfer D., Scharmann A.* // Ztschr. Phys. 1970. Bd. 240. S. 62–70.

129. *Леппев Л.С., Туницкая В.Ф.* // ЖПС. 1982. Вып. 36, № 1. С. 40 42.

130. *Каретников И.А.* Влияние структурных дефектов на электрофизические свойства тонких слоев сульфида цинка: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М.: МЭИ, 1973. 148 с.

131. *Каретников И.А., Морозова Н.К.* // Докл. науч.-техн. конф. МЭИ. М., 1969. С. 30-37.

132. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Каретников И.А.* // Электрон. техника. 1971. Сер. 14. Материалы. Вып. 5. С. 83–87.

133. *Блекмор Д.* Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир, 1964. 391 с.

134. *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Статистические взаимодействия электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наук. думка, 1963. 186 с.

135. *Болтакс Б.И.* Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1961. С. 375–378.

136. *Marschal P.G.* // J. phys. 1965. Vol. 26. P. 135–142.

137. *Бочков Ю.В., Георгобиани А.Н., Чилая Г.С.* // ФТТ. 1966. Т. 8, № 4. С. 1273–1275.

138. *Бочков Ю.В., Илюхина З.И., Леппев Л.С.* // ЖПС. 1979. Т. 30, вып. 2. С. 263–266.

139. *Nicholls J.E., Davis J.J., Cavenott B.C.* // J. Phys. C. Solid. State Phys. 1979. Vol. 12. P. 370–378.

140. *Георгобиани А.Н., Дементьев Б.П., Котляревский Н.Б.* // Изв. вузов. Физика. 1977. № 10. С. 61–67.

141. *Asano S., Tomishima Y.* // J. Phys. Soc. Jap. 1958. Vol. 13, N 10. P. 1119–1138.

142. *Оконечников А.П., Ченец В.Н., Гаврилов Ф.Ф.* // Радиационно стимулированные явления в твердых телах. Свердловск: УПИ, 1979. С. 40–45.

143. *Морозова Н.К., Никитенко В.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 9. С. 1555–1559.

144. *Морозова Н.К., Морозова О.Н.* // Там же. 1981. Т. 17, № 8. С. 1335–1340.

145. *West J.R.* // Ind. and Eng. Chem. 1950. Vol. 42, N 4. P. 713–718.

146. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.

147. *Несмеянов Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 162.

148. *Воронов Ю.В., Тимофеев Ю.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33, № 6. С. 951–960.

149. *Воронов Ю.В.* // Тр. ФИАН СССР. 1973. Т. 68. С. 3–34.

150. *Туманов А.А., Шахверди Н.М.* // Тр. по химии и хим. технологии. 1962. Вып. 1. С. 134–141; Вып. 2. С. 372–377.

151. *Морозова Н.К., Никитенко В.А., Малов М.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 9. С. 1551–1554.

152. *Козловский В.И.* и др. // Квантовая электрон. 1984. Т. 11, № 3. С. 618–621.

153. *Морозова Н.К., Веселкова М.М., Шалимова К.В.* // ЖПС. 1975. Вып. 6. С. 1074–1081.

154. *Skinner J., Barton P.B.* // Amer. Miner. 1960. Vol. 45, N 3. P. 612–625.

155. *Kröger F.A., Dikhoff L.M.* // J. Electrochem. Soc. 1952. Vol. 99, N 4. P. 144–154.

156. *Чечеткина Е.А.* и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 8. С. 1393–1398.

157. *Курбатов Б.А., Морозова Н.К.* Тр. МИИТ. 1977. Вып. 552. С. 113–116.

158. *Томашик В.Н.* Исследование характера физико-химического взаимодействия между халькогенидами цинка и кадмия: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М., 1979. 123 с.

159. *Soonckindt L.* // Surface Sci. 1979. Vol. 86. P. 378–382.

160. *Larach S., Shrader R.E., Stocker C.F.* // Phys. Rev. 1957. Vol. 108, N 3. P. 587–589.

161. *Deitz R.F., Thomas D.G.* // Phys. Rev. Lett. 1962. Vol. 8, N 10. P. 391–393.

162. *Goede O., Heimbrodt W.* // Phys. stat. sol. (b). 1982. Vol. 110, N 1. P. 175.

163. *Caneau C., Schneider M., Rommeluere J.F.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1981. Vol. 42, N 9. P. 729–732.

164. *Iseler G.W., Strauss A.J.* // J. Luminescence. 1970. Vol. 3, N 1. P. 1–17.

165. *Larach S., Carroll W.H., Shrader R.E.* // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60, N 5. P. 604–608.

166. *Goede O., Heimbrodt W., Muller R.* // Phys. status solidi (b.) 1981. Vol. 105. P. 543.

167. *Витриховский Н.И., Кипень А.А., Мыхаськив О.В.* // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9, № 6. С. 1119–1195.

168. *Tai H., Nakashima S., Hori S.* // Phys. status solidi (a.) 1975. Vol. 30. P. K115–K119.

169. *Abdel-Kader A., Bryant F.J., Hogg J.H.C.* // Ibid. 1984. Vol. 81. P. 333.

170. *Луцкая О.Ф., Ормонт Б.Ф., Качалова И.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 6. С. 930–933.

171. *Качалова И.А., Луцкая О.Ф., Ормонт Б.Ф.* // Изв. ЛЭТИ. 1972. Вып. 116. С. 37–40.

172. *Семилетов С.А.* // Кристаллография. 1967. Т. 12, вып. 2. С. 333–335.

173. *Морозова Н.К., Веселкова М.М., Ботнев А.Ф.* // Там же. 1969. Т. 14, вып. 1. С. 95–100.

174. *Чечеткина Е.А.* Исследование системы ZnS · ZnO: Дис. ... канд. хим. наук. 05.17.16. М.: МХТИ, 1978. 136 с.

175. *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1967. С. 448.

176. *Морозова Н.К.* и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, вып. 8. С. 1389–1392.

177. *Безобразов Е.Г., Зимогорский В.С., Караванов Н.А.* // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. "Химия и технология халькогенов и халькогенидов". Караганда, 1982. С. 99.

178. *Van Gool W.* // Phyl. Res. Rep. Suppl. 1961. N 3. P. 1–119.

179. *Морозова Н.К., Малышев А.А.* // Изв. вузов. Физика. 1985. Вып. 3. С. 83–88.

180. *Польских Э.Д., Галактионов С.С., Бундель А.А.* // ЖПС. 1973. Т. 19, вып. 5. С. 877–881.

181. Экситоны / Под ред. Э.И. Рашби, М.Д. Стерджа. М.: Наука, 1985.

182. *Kyser D.F., Wittry D.B.* // Proc. IEEE. 1967. N 5. P. 733–734.

183. *Галстян В.Г.* и др. // Кристаллография. 1980. Т. 25, вып. 4. С. 829.

184. *Лисицын В.М., Малышев А.А.* // 27-е Всесоюз. совещ. по люминесценции: Тез. докл. Рига: ИФАН Латв. ССР, 1980. С. 229.

185. *Hopfield J.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1960. Vol. 15. P. 97–107.

186. *Пикус Г.Е.* // ЖЭТФ. 1961. Т. 41, вып. 5 (11). С. 1507–1521.

187. *Adler S.L.* // Phys. Rev. 1962. Vol. 126, N 1. P. 118–122.

188. *Бир Г.Л.* и др. // ФТТ. 1971. Т. 13, вып. 12. С. 3551–3565.

189. *Ryskin A.I., Suslina L.G., Khilko G.I., Shadrin E.B.* // Phys. status solidi (b). 1972. Vol. 49. P. 875–884.

190. *Бир Г.Л., Пикус Г.Е., Суслина Л.Г.* // ФТТ. 1970. Т. 12, вып. 4. С. 1187–1198.

191. *Суслина Л.Г., Федоров Д.Л.* // Там же. 1972. Т. 14, вып. 10. С. 3004–3010.

192. *Бир Г.Л., Пикус Г.Е., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л.* // Там же. Вып. 3. С. 858–865.

193. *Бир Г.Л., Пикус Г.Е., Федоров Д.Л.* // Там же. 1970. Т. 12, вып. 11. С. 3218–3228.

194. *Шалимова К.В., Морозова Н.К.* // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 19. С. 939–946.

195. *Рыскин А.И., Суслина Л.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 7, вып. 9. С. 335–350.

196. *Барановский С.Д., Эфрос А.Л.* // ФТП. 1978. Т. 12. С. 2233–2237.

197. *Суслина Л.Г., Плюхин А.Г., Федоров Д.Л., Арешкин А.Г.* // Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12, вып. 11. С. 2238–2241.

198. *Малов М.М.* Оптические свойства и структура монокристаллов сульфида цинка: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М., 1973. 131 с.

199. *Морозова Н.К.* // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42, вып. 6. С. 1126–1133.

200. *Морозова Н.К., Малов М.М., Новикова И.А.* // Электрон. техника. 1971. Сер. 14. Материалы. Вып. 1. С. 66–72.

201. *Веселкова М.М.* Исследование оптических свойств сульфида цинка, активированного кислородом: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1980. 182 с.

202. *Морозова Н.К., Королев О.И., Малов М.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. С. 220–223.

203. *Морозова Н.К., Малов М.М., Кузнецов В.А.* // Тез. докл. на VII Междунар. конф. по люминесценции. Л., 1972. С. 124.

204. *Шалимова К.В.* и др. // Кристаллография. 1974. Т. 19, вып. 1. С. 147–152.

205. *Шалимова К.В.* и др. // Там же. Вып. 3. С. 634–8.

206. *Шалимова К.В.* и др. // Изв. вузов. Физика. 1974, № 6. С. 55–60.

207. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Малов М.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, вып. 4. С. 617–622.

208. *Морозова Н.К., Веселкова М.М.* // ЖПС. 1978. Т. 29, вып. 2. С. 366.

209. *Морозова Н.К.* и др. // Там же. 1977. Т. 27, вып. 5. С. 929.

210. *Голубева Н.П., Фок М.В.* // Там же. 1972. Т. 17, вып. 2. С. 261–268.

211. *Голубева Н.П., Фок М.В.* // Крат. сообщ. по физике. 1981. № 3. С. 3–8.

212. *Голубева Н.П., Фок М.В.* // ЖПС. 1975. Т. 23, вып. 4. С. 638–642.

213. *Шалимова К.В.* и др. // Там же. 1976. Т. 25, вып. 4. С. 670–677.

214. *Морозова Н.К., Королев О.И., Малов М.М., Веселкова М.М.* // Там же. 1975. Т. 23, вып. 1, С. 81–85.

215. *Гросс Е.Ф., Суслина Л.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 6. С. 115–117.

216. *Гросс Е.Ф., Суслина Л.Г., Комаровский К.Ф.* // Там же. 1960. Т. 8. С. 516–521.

217. *Шалимова К.В., Морозова Н.К.* // Там же. 1964. Т. 16, вып. 3. С. 480–483.

218. *Гросс Е.Ф., Суслина Л.Г., Щедрин Е.Б.* // ФТТ. 1968. Т. 10, вып. 4. С. 1036–1040.

219. *Wheeler R.G., Miklosz I.G.* // Proc. VII Intern. Conf. Semicond. Phys. Paris, 1964. P. 873–881.

220. *Кобяков И.Б., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л.* // ФТТ. 1974. Т. 16, № 2. С. 478–481.

221. *Flesch U., Hoffman R.A., Rass R.* // J. Luminescence. 1970. Vol. 3. P. 137–140.

222. *Klein W.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1965. Vol. 26. P. 1577–1582.

223. *Koch S.W., Haug H., Schmieder G.* // Phys. status solidi (b). 1978. Vol. 89. P. 431–440.

224. *Райс Т., Хенсел Д., Филлипс Т., Томас Г.* Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. М.: Мир, 1980. 348 с.

225. *Разбирин Б.С.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 43, № 6. С. 1240–1247.

226. *Schrey H., Klingshirn C.* // Phys. status solidi. 1978. Vol. 90, N 1. P. 67–76.

227. *Морозова Н.К., Гамосов Л.В., Лакин Е.Е.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37, вып. 6. С. 1116–1121.

228. *Фаркас М., Шанда И., Ковак Р.* // Междунар. конф. по люминесценции. Будапешт, 1966. Сер. С, разд. 6, т. 7. С. 248–250.

229. *Birman J.L.* // Phys. Rev. 1959. Vol. 115, N 6. P. 1493–1499.

230. *Рыскин А.И., Казанский С.А., Суслина Л.Г.* // Тр. IX Междунар. конф. по физике полупроводников. М., 1968. С. 262–270.

231. *Tsay Y.F., Mitza S.S., Vetelino J.F.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1973. Vol. 34. P. 2167–2175.

232. *Шалимова К.В., Морозова Н.К.* // Кристаллография. 1964. Т. 9, вып. 4. С. 559–560.

233. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Дмитриев В.А.* // Докл. науч.-техн. конф. МЭИ. М., 1967. С. 141–149.

234. *Shalimova K.V., Morosova N.K., Dmitriev V.A.* // Acta crystallogr. 1966. Vol. 21. P. A382.

235. *Ioanhopoulos I.D., Cohen M.L.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. Vol. 6. P. 1572–1585.

236. *Сысоев Л.А., Атрощенко Л.В.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИМонокристалл, 1970. Вып. 3. С. 140–145.

237. *Шалимова К.В., Дмитриев В.А.* // Кристаллография. 1972. Т. 17, вып. 3. С. 541–544.

238. *Lawaetz P.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, N 10. P. 4039–4045.

239. *Архангельский Г.Е., Вознесенская Т.И., Фок М.В.* // Кристаллография. 1973. Т. 18, вып. 3. С. 544–547.

240. *Suslina L.G., Fedorov D.L.* // Phys. status solidi (a). 1974. Vol. 21. P. 389–395.

241. Свойства легированных полупроводников / Под ред. В.С. Земского. М.: Наука, 1977. С. 98–99.

242. *Морозова Н.К., Пащенко Ю.А.,*

Шмурак С.З., Полетаев А.В. // Тр. МЭИ. 1980. Вып. 443. С. 10–13.

243. *Морозова Н.К., Каретников И.А., Лонгинов В.В.* // Там же. 1972. Вып. 142. С. 29–36.

244. *Морозова Н.К.* // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53, вып. 1. С. 166–169.

245. *Шалимова К.В., Каретников И.А., Морозова Н.К.* // Изв. вузов. Физика. 1967. № 4. С. 100–104.

246. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Каретников И.А.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30, вып. 6. С. 1069–1074.

247. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Королев О.И.* // Докл. науч.-техн. конф. МЭИ. М., 1969. С. 3–11.

248. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Королев О.И., Каретников И.А.* // Изв. вузов. Физика. 1972. № 11. С. 77–85.

249. *Абикамалов В.А., Кулаков М.П., Шехтман В.Ш., Шмурак С.З.* // ФТТ. 1975. Т. 11. С. 3463–3466.

250. *Шехтман В.Ш., Шмытко И.М., Аристов В.В.* // Там же. 1976. Т. 18, вып. 5. С. 1358–1361.

251. *Redfield D.* // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 140, N 6. P. 2056–2058.

252. *Гнатенко Ю.П., Курик М.В.* // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 5, вып. 7. С. 1347–1350.

253. *Toyozawa Y.* // Progr. Theor. Phys. 1959. Vol. 22. P. 455–457.

254. *Нокс Р.* Теория экситонов. М.: Мир, 1966. С. 219.

255. *Kröger F.A.* // J. Electrochem. Soc. 1948. Vol. 93. P. 156.

256. *Аленцев М.Н., Панасюк Е.И.* // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 5, вып. 2. С. 207–20[illegible]

257. *Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А.* Электронные возбуждения и радиолюминесценция в щелочно-галоидных кристаллах. Рига: Зинатне, 1979. 251 с.

258. *Dow J.D., Redfield D.* // Phys. Rev. C. 1972. Vol. 5, N 2. P. 594–610.

259. *Мосс Т., Баррел Т., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. 370 с.

260. *Brada Y., Yacobi B.G., Peled A.* // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12, N 8. P. 3494–3496.

261. *Yacobi B.G., Brada Y.* // Solidi State Communs. 1976. Vol. 18. P. 135–138.

262. *Piper W.W., Johnson P.D., Marple D.T.F.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1959. Vol. 8, N 5. P. 457–463.

263. *Van Doorn C.D.* // Physica. 1954. Vol. 20, N 12. P. 1155–1156.

264. *Mitra S.S., Marshall R.* // Progr. 7th Intern. Conf. Semicond. Phys. 1964. P. 1085.

265. *Гросс Е.Ф., Суслина Л.Г., Мокеров В.Г.* // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 291–295.

266. *Flesch U., Rass R.* // J. Luminescence. 1970. Vol. 3. P. 137–142.

267. *Соболев В.В.* и др. // Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12, вып. 6. С. 1089–1098.

268. *Дмитриенко К.А., Тараненко Л.В., Шевель С.Г.* // Там же. 1985. Т. 19, вып. 5. С. 788–794.

269. *Морозова Н.К., Малов М.М., Веселкова М.М., Курбатов Б.А.* // Изв. вузов. Физика. 1975. № 5. С. 89–91.

270. *Морозова Н.К., Малов М.М., Веселкова М.М.* // Там же. С. 84–88.

271. *Шалимова К.В., Морозова Н.К.* // Там же. 1964. № 2. С. 104–109.

272. *Prener J.S., Weil D.J.* // J. Electrochem. Soc. 1956. Vol. 106, N 5. P. 409–414.

273. *Shionoya S.* et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1964. Vol. 19, N 7. P. 1157–1167.

274. *Grasser R.A., Scharmann A.* // Ztschr. Phys. 1966. Vol. 189. P. 339–354.

275. *Aven M., Halsted R.F.* // Phys. Rev. 1965. Vol. 137. P. 228–234.

276. *Van Goll W., Cleiren A.P.* // Philips Res. Rep. 1960. Vol. 15. P. 238–253.

277. *Riel N., Ortman G.* // Ann. Phys. 1959. N 4. P. 3–14.

278. *Риль Н., Ортман Г.* // ДАН СССР. 1949. Т. 66, вып. 4. С. 613–616.

279. *Риль Н., Ортман Г.* // ЖОХ. 1955. Т. 25. С. 1057–1065.

280. *Риль Н., Ортман Г.* // Там же. С. 1289–1293.

281. *Фок М.В.* // Оптика и спектроскопия. 1957. № 4. С. 475–479.

282. *Антипова-Каратаева И.И., Голубева Н.П., Фок М.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37, вып. 2. С. 410–414.

283. *Бундель А.А.* //ЖФХ. 1956. Т. 30. С. 2469–2477.

284. *Польских Э.Д.* Исследование цинксульфидных люминофоров, активированных кислородом: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М., 1974. 149 с.

285. *Shionoya S.* //J. Phys. Soc. Jap. 1966. Vol. 21. P. 1624–1625.

286. *Биркле Г.В., Гаврилов Ф.Ф., Китаев Г.А.* //Изв. вузов. Сер. физ. 1978. № 6. С. 151.

287. *Немченко А.М.* //ЖПС. 1975. Т. 22, вып. 3. С. 535–538.

288. *Кузьмина И.П., Никитенко В.А.* Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 166 с.
289. *Лущик И.Б.* и др. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. М.: Наука, 1985. 214 с.
290. *Лущик И.Б.* //Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1984. № 2. С. 57–67.
291. *Лущик М.Б., Куусман И.Л.* // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39, № 2. С. 54–56.
292. *Thomas D.G., Hopfield J.J., Frosch G.J.* //Phys. Rev. Lett. 1965. Vol. 15, N 22. P. 857–860.
293. *Faulkner R.A.* //Phys. Rev. 1968. Vol. 175, N 3. P. 991–1009.
294. *Hopfield J.J., Thomas D.G., Lynch R.T.* //Phys. Rev. Lett. 1966. Vol. 17, N 6. P. 312–315.
295. *Thomas D.G., Hopfield J.J., Frosch G.J.* //Phys. Rev. 1966. Vol. 150. P. 680–689.
296. *Hopfield J.J., Dean P.J., Thomas D.G.* //Там же. 1967. Vol. 158, N 3. P. 748–755.
297. *Trunbare F.A., Gershenzon M., Thomas D.G.* //Appl. Phys. Lett. 1966. Vol. 9, N 1. P. 4–6.
298. *Welber B.* //Phys. Rev. Lett. A. 1969. Vol. 28, N 7. P. 401–402.
299. *Guthbert J.D., Thomas D.G.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 154, N 3. P. 763–771.
300. *Dean P.J., Guthbert J.D., Lynch R.T.* //Там же. 1969. Vol. 179, N 3. P. 754–763.
301. *Рыжиков В.Д., Чайковский Э.Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 43, № 6. С. 1150–1154.
302. *Seifres D.R.* et al. //Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 27, N 4. P. 191–194.
303. *Юнович А.Э.* //Излучительная рекомбинация в полупроводниках. М.: Наука, 1972. С. 224–297.
304. *Abdel-Kader A., Bryant F.J., Hogg J.H.C.* //Phys. status solidi (a). 1984. Vol. 81. P. 333–342.
305. *Aten A.C., Haanstra J.H., Vries H.* //Philips Res. Rep. 1965. Vol. 20. P. 395–403.
306. *Deitz R.F., Thomas D.G.* //Phys. Rev. Lett. 1962. Vol. 8, N 10. P. 391–393.
307. *Guthbert J.D., Thomas D.G.* // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39, N 3. P. 1573–1580.
308. *Sato K., Masahary A.* //Jap. J. Appl. Phys. 1979. Vol. 18, N 3. P. 705–706.
309. *Fukushima T., Shionoya S.* //Ibid. 1973. Vol. 12. P. 549–556.
310. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 181 с.
311. Справочник химика /Под ред. Б.П. Никольского. М.: Госхимиздат, 1962. Т. 1. С. 380–384.
312. *Паулинг Л.* Природа химической связи /Пер. с англ. под ред. Я.К. Сыркина. М.: Госхимиздат, 1977. 440 с.
313. *Фок М.В.* //ФТТ. 1963. Т. 5, вып. 6. С. 1489–1495.
314. *Горюнова Н.А.* Химия алмазоподобных полупроводников. Л.: ЛГУ, 1963. 217 с.
315. *Стоунхэм А.М.* Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. Т. 2. 357 с.
316. *Dillon J.A.* //J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33, N 2. P. 669–672.
317. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Каретников И.А., Дмитриев В.А.* //Кристаллография. 1972. Т. 17, вып. 5. С. 1022–1026.
318. *Морозова Н.К.* и др. //Тез. докл. на Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с монокристаллами. М.: МГУ, 1973. С. 45.
319. *Вишневская Б.И.* и др. //Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 6, вып. 8. С. 1591–1594.
320. *Галстян В.Г.* и др. //Тез. докл. II Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. М.: Наука, 1979. Т. 1.
321. *Морозова Н.К., Малышев А.А., Галстян В.Г., Муратова В.И.* //Полупроводниковые соединения. М.: МИЭТ, 1981. С. 139–143.
322. *Нолле Э.Л.* Экситоны в кристаллах при больших уровнях возбуждения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10. М., 1976. 244 с.
323. *Хирин В.Н.* Исследование фотолюминесценции сульфида кадмия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М., 1966. 196 с.
324. *Bryant F.J., Manning P.S.* //J. Phys. and Chem. Solids. 1974. Vol. 35. P. 97–101.
325. *Jones E.O., Harold P., Hjalmarson A., Norris C.B.* //J. Lumenescence. 1984. Vol. 31/32. P. 436–438.
326. *Зуев А.П., Кулаков М.П., Фадеев А.В., Кирейко В.В.* //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, вып. 7. С. 1159–1161.
327. *Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б., Михаленко В.Н.* //Тр. ФИАН. 1983. Т. 138. С. 17–135.

328. *Морозова Н.К., Веселков М.М., Чистяков Ю.Д., Потапов С.В.* //Тез. докл. 27-го Всесоюз. совещ. по люминесценции. Рига: АН ЛатвССР. 1980. С. 230.

329. *Woodbury H.H., Hall R.B.* //Phys. Rev. 1967. Vol. 157, N 3. P. 641–655.

330. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.

331. *Голубева Н.П., Фок М.В.* //ЖПС. 1981. Т. 35, вып. 3. С. 551–553.

332. *Голубева Н.П., Лавров А.В., Фок М.В.* //Тр. ФИАН. 1983. Т. 138. С. 157–165.

333. *Гросс Е.Ф., Суслина Л.Г.* //ФТТ. 1966. Т. 8, вып. 3. С. 872–876.

334. *Henry C.H., Faulkner R.A., Nassau K.* //Phys. Rev. 1969. Vol. 183, N 3. P. 798–806.

335. *Kröger F.A.* //Physica. D. 1954. Vol. 20, N 12. P. 1149–1155.

336. *Kröger F.A.* //Physica. 1940. Vol. 7. P. 1–12.

337. *Thomas D.G., Gershenzon M., Hopfield J.J.* //Phys. Rev. 1963. Vol. 131, N 6. P. 2397–2404.

338. *Гринь В.Ф., Любченко А.В., Сальков Е.А., Шейнкман М.К.* Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9, вып. 8. С. 1507–1511.

339. *Maeda K.* //J. Phys. and Chem. Solids. 1965. Vol. 26. P. 1419–1430.

340. *Williams F.E.* //Ibid. 1960. Vol. 12, P. 265–275.

341. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Королев О.И.* //Спектроскопия твердого тела. Л.: Наука, 1969. Сб. 4. С. 192–197.

342. *Shalimova K.V., Morosova N.K., Koroliev O.I., Veselkova M.M.* //Proc. Intern. Conf. Luminescence. Budapest, 1966. P. 1196–1200.

343. *Шалимова К.В.* и др. //Электрон. техника. 1970. Сер. 14. Материалы. Вып. 1. С. 113–121.

344. *Шалимова К.В., Морозова Н.К., Каретников И.А.* //Тр. Всесоюз. совещ. "Проблемы физики соединений A^2B^6". Вильнюс, 1971. Т. 1. С. 341–343.

345. *Королев О.И., Матвеев В.М., Морозова Н.К.* //Докл. науч.-техн. конф. МЭИ. М.: МЭИ, 1969. С. 12–20.

346. *Dean P., Merz J.* //Phys. Rev. 1969. Vol. 178. P. 1310–1318.

347. *Van Doorn C.Z., Koch G.* //Solid State Communs. 1966. Vol. 4. P. 345–346.

348. *Van Doorn C.Z.* //Ibid. 1965. Vol. 3. P. 355–356.

349. *Коджеспиров Ф.Ф., Адрианов А.А., Можаровский Л.А.* //ЖПС. 1973. Т. 19, вып. 4. С. 636–640.

350. *Малов М.М.* //Тр. 8-й Уральской конф. по спектроскопии. Свердловск, 1971. Вып. 3. С. 81.

351. *Brinkman J.A.* //J. Appl. Phys. 1954. Vol. 25, N 8. P. 961–970.

352. *Динс Д., Виньярд Д.* Радиационные эффекты в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 240 с.

353. *Вавилов В.С.* Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 264 с.

354. *Путиев И.Т., Гаврилов Ф.Ф., Шашарин Г.А.* //Физика и техника полупроводников. 1968. Т. 2, вып. 1. С. 53.

355. *Вавилов В.С., Ухин Н.А.* Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. М.: Атомиздат, 1969. 310 с.

356. *Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р.* Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.

357. *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Радиационная физика полупроводников. Киев: Наук. думка, 1979. 400 с.

358. *Гаврилов Ф.Ф.* Исследование люминесценции и радиационной устойчивости монокристаллов гидрида лития и сульфида цинка: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. 01.04.10. Свердловск, 1970. 348 с.

359. *Schulz H.J.* //Phys. status solidi. 1963. Vol. 3. P. 485–500.

360. *Фок М.В.* Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. 383 с.

361. *Rotchild S.* //J. Electrochem. Soc. 1963. Vol. 110. P. 28–35.

362. *Grasser R., Roth G., Scharmann A.* //Ztschr. Naturforsch. A. 1975. Bd. 30, N 8. S. 1250–1206.

363. *Uchida J.* //J. Phys. Soc. Jap. 1964. Vol. 19, N 5. P. 670–674.

364. *Kröger F.A.* //J. Opt. Soc. Amer. 1949. Vol. 39. P. 670–676.

365. *Гутан В.Б., Куцев В.С., Лавров А.В., Смагина Е.И.* //Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33, вып. 6. С. 1116–1120.

366. *Никитенко В.А., Малов М.М., Пасько П.Г., Черный В.Д.* //ЖПС. 1974. Т. 21, вып. 5. С. 835–839.

367. *Никитенко В.А., Малов М.М.* // Изв. вузов. Физика. 1975. Вып. 2. С. 50–55.

368. *Галстян В.Г., Долуханян Т.П.* // Тез. докл. симпоз. по РЭМ и аналитическим методам исследования твердых

тел. Звенигород, апрель 1984 г. М., 1984. С. 36.

369. *Никитенко В.А., Малов М.М., Пасько П.Г.* //Изв. вузов. Физика. 1975, № 2. С. 46–49.

370. *Никитенко В.А.* и др. //ЖПС. 1974. Т. 21, вып. 2. С. 315–319.

371. *Thomsen S.M.* //J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18, N 5. P. 770.

372. *Морозова Н.К.* //ЖПС. 1982. Т. 36, вып. 1. С. 156.

373. *Морозова Н.К., Весёлкова М.М.* // Там же. 1981. Т. 34, вып. 6. С. 1094–1100.

374. *Фистуль В.И.* Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1977. С. 67–70; 182–197.

375. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Физматгиз, 1974.

376. *Гинье А.* Неоднородные металлические твердые растворы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 48–64.

377. *Архангельский Г.Е.* и др. //Крат. сообщ. по физике. 1978. Т. 23, вып. 5. С. 980–986.

378. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах /Под ред. А.М. Елистратова. М.: Мир, 1965. 230 с.

379. Дефекты в кристаллах полупроводников /Под ред. С.Н. Горина. М.: Мир, 1969. С. 26–27.

380. Электронно-микроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки /Под ред. В.М. Косевича и Л.С. Палатника. М.: Наука, 1976. С. 121.

381. *Хирт Д., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.

382. *Родес Р.Г.* Несовершенства и активные центры в полупроводниках. М.: Металлургия, 1968. С. 26–63.

383. *Гегузин Я.Е.* Макроскопические дефекты в металлах. М.: Металлургиздат, 1962. С. 78–85.

384. *Котрелл А.Х.* Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1958. 267 с.

385. *Кулон П., Фридель Ж.* Образование каверн на дислокациях. М.: Мир, 1960. 366 с.

386. *Osipyan Yu.A., Smirnova I.S.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1971. Vol. 32. P. 1521–1530.

387. *Holt D.B.* //Ibid. 1962. Vol. 23. P. 1353–1362.

388. *Бредихин С.И., Шмурак С.З.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 73, вып. 4 (10). С. 1460–1469.

389. *Бредихин С.И.* Деформационная люминесценция кристаллов сульфида цинка: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. 1978. 20 с.

390. *Осипьян Ю.А., Тимофеев В.Б., Штейнман Э.А.* //ЖЭТФ. 1972. Т. 62, вып. 1. С. 272–278.

391. *Бредихин С.И., Осипьян Ю.А., Шмурак С.З.* //Там же. 1975. Т. 68, вып. 2. С. 749–755.

392. *Осипьян Ю.А., Петренко В.Ф.* // Там же. 1975. Т. 69, вып. 4 (10). С. 2362–2371.

393. *Shanker J., Sharma H.P., Sharma O.P., Sharma J.C.* //Solid State Communs. 1977. Vol. 22. P. 401–404.

394. *Архангельский Г.Е., Фок М.В., Якунина Н.А.* //Крат. сообщ. по физике. 1980. Т. 25, вып. 1. С. 8–13.

395. *Бондаренко И.Е.* Влияние точечных дефектов на закономерности дислокаций в кристаллах с глубоким потенциальным рельефом: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М., 1981. 20 с.

396. *Бондаренко И.Е., Ерофеев В.Н., Никитенко В.И.* //Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 1087–1090.

397. Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях /Под ред. А.Н. Лобачева. М.: Наука, 1970. 220 с.

398. *Кузнецов В.А., Лобачев А.Н.* // Кристаллография. 1972. Т. 17, вып. 4. С. 878–904.

399. *Пекар Г.П., Лукьянчикова Н.Б., Хоанг Ми Щинь, Шейнкман М.К.* //Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19, вып. 8. С. 513–516.

400. *Сысоев Л.А., Саркисов Л.А., Адамов Л.С.* //Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИМонокристалл, 1970. Вып. 1. С. 105–107.

401. *Бочков Ю.В.* Исследование люминесценции, фотоэлектрических и электрических характеристик ZnS и диодов на его основе: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М., 1980.

402. *Голубева Н.П., Фок М.В.* //ЖПС. 1974. Т. 21, вып. 2. С. 266–270.

403. *Galstyan V.G., Morozova N.K., Muratova V.J., Paschenko Yu.A.* //Intern. Proc. 8th Europ. Congr. Electron Microsc. Budapest, 1984. N 2. P. 995–996.

404. *Grasser R., Roth G., Scharmann A.* //Ztschr. Naturforsch. A. 1975. Bd. 30, N 8. S. 1205–1206.

405. *Suslina L.G., Fedorov D.L.* //Phys. status solidi (a). 1974. Vol. 21. P. 389–395.

406. *Tabei M., Shionoya S.* //J. Luminescence. 1977. Vol. 15. P. 201–215.

407. *Aven M., Parodi J.A.* //J. Phys. and Chem. Solids. 1960. Vol. 13. P. 56–64.

408. Прикладная электролюминесценция /Под ред. М.В. Фока. М.: Сов. радио, 1974. 415 с.

409. *Вергунас Ф.И., Лурье В.И., Кононенко В.И.* //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 10. С. 1744–1747.

410. *Красноперов В.А., Гале И.А., Таушканова Л.Б.* //ЖПС. 1981. Т. 34, вып. 2. С. 256.

411. *Бундель А.А., Вишняков А.В, Зубковская В.Н.* //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 7. С. 1248–1251.

412. *Атрощенко Л.В., Колодяжный А.Н.* //Там же. 1977. Т. 13, № 3. С. 426–429.

413. *Вознесенская Т.И., Фок М.В.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. С. 249–255.

414. *Фок М.В., Вознесенская Т.И.* // Там же. 1965. Т. 18. С. 656–660.

415. *Архангельский Г.Е., Григорьев Н.Н., Лавров А.В., Фок М.В.* //Тр. ФИАН. 1985. Т. 164. С. 100–110.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Наталия Константиновна Морозова, Виктор Андреевич Кузнецов

СУЛЬФИД ЦИНКА
Получение и оптические свойства

Утверждено к печати ордена Трудового Красного Знамени Институтом кристаллографии Академии наук СССР

Редактор *К.В. Киселева.* Редактор издательства *Л.Е. Кочарьянц*
Художник *Л.А. Григорян.* Художественный редактор *С.А. Литвак*
Технический редактор *Л.Н. Богданова.* Корректор *Н.И. Харламова*

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 31285

Подписано к печати 07.04.87. Т – 05668. Формат 60 X 90 1/16
Бумага офсетная № 1. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 12,5. Усл.кр.-отт. 12,8. Уч.-изд.л. 14,9
Тираж 1100 экз. Тип. зак. 1370. Цена 2 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука" 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука" 199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12